Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

183. BAND, 5. HEFT

MIT 13 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 18. SEPTEMBER 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg 1, Postfach 3027
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 183 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen

Seite

Asmus, E., Kritische Untersuchungen über die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode der kontinuierlichen Variationen nach Job. I. Teil. Mit 9 Textabbildungen 321

Schmalz, E. O., und G. Geiseler, Beitrag zur infrarotspektroskopischen Simultananalyse. III. Mitteilung 333

Ružička, E., und M. Kotouček, Thionolin als analytisches Reagens 351

Becker, A., und A. Kathriner, Wasserfreies Aluminiumchlorid in organischen Lösungsmitteln als neues Reagens zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen (Vorläufige Mitteilung) 356

Wroński, M., Mercurimetrische Bestimmung von Schwefelverbindungen in Viscose 361

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Kritische Untersuchungen über die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode der kontinuierlichen Variationen nach Job

I. Teil*

Von
E. Asmus

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1961)

Die Ermittlung der Zusammensetzung eines farbigen Komplexes ist eine Aufgabe, der sich ein Analytiker oft zu unterziehen hat. Es sind vor allem vier Methoden zu nennen, die diesem Zwecke dienen können: die Methode der kontinuierlichen Variationen von Job[4], die molar-ratio-Methode von Yoe u. Jones[10], die Methode der logarithmischen Auftragung von Bent u. French[3] und die Geraden-Methode des Verfassers[1].

Das älteste und am häufigsten angewendete Verfahren ist die allgemein in Verbindung mit dem Namen Job bekannte Methode. Sie trägt Jobs Namen eigentlich zu unrecht, da sie bereits fast zwei Jahrzehnte früher von Ostromisslensky[5] angegeben wurde. Bei diesem Verfahren werden zwei Lösungen der beiden komplexbildenden Komponenten von gleicher Konzentration so miteinander vermischt, daß die Summe der zusammengegebenen Volumina stets konstant bleibt. Gemessen wird eine der gebildeten Komplexmenge proportionale Größe, z.B. der Extinktionsmodul m, falls die beiden komplexbildenden Komponenten selbst bei der Meßwellenlänge nicht absorbieren; liegt eine Eigenabsorption der Komponenten vor, so tritt an Stelle von m eine Differenzgröße Δm, die sich aus dem beobachteten Extinktionsmodul und demjenigen, der sich ohne Komplexbildung ergeben hätte, errechnet, wie Schwarzenbach u. Willi[8,9] gezeigt haben. m oder Δm als Funktion des Anteiles x der einen Komponente im Gemisch, die sogenannte Job-Kurve, besitzt ein Maximum, dessen Abszisse die Zusammensetzung des Komplexes anzeigt. Eigenartigerweise haben sich sowohl Ostromisslensky als auch Job, wie auch die späteren Autoren wohl mit der Frage über die Lage des Maximums, nicht aber mit der Form der Job-Kurve befaßt, obgleich diese wertvolle Hinweise auf die Zusammensetzung des Komplexes geben kann. Aus verschiedenen Arbeiten, bei denen experimentell aufgenommene Job-Kurven ausgewertet werden, kann man entnehmen, daß die

* Zusammenfassung und Literatur siehe am Ende des II. Teiles: diese Z. **183**, 401 (1961).

Autoren ganz falsche Vorstellungen über die Kurvenform haben. Es erschien dem Verfasser aus diesen Gründen als zweckmäßig, in einem theoretischen Beitrag eine Diskussion der Kurvenform zu bringen und in einigen weiteren Kapiteln sich mit Form und Maximumslage von Job-Kurven bei gestörter Komplexbildung auseinanderzusetzen. Es wird dabei stets die Voraussetzung gemacht, daß ausschließlich der gebildete Komplex bei der Meßwellenlänge absorbiert. Der allgemeine Fall, bei dem auch die reinen Komponenten schon eine Eigenabsorption zeigen, ist dem behandelten mathematisch äquivalent. Es ist lediglich m durch Δm zu ersetzen. Bei den Rechnungen wird das Massenwirkungsgesetz in der klassischen Form (mit Konzentrationen geschrieben) benutzt. Da die optischen Messungen in der Regel an sehr verdünnten Lösungen durchgeführt werden, ergibt diese notwendige Vereinfachung der Rechnung keine größeren prinzipiellen Fehler.

I.

Der farbige Komplex AB_n bilde sich, wie es meistens der Fall ist, nach der Gleichung

$$A + nB \rightleftharpoons AB_n .$$

Das Massenwirkungsgesetz ergibt für die Gleichgewichtskonzentrationen (Symbole in eckigen Klammern) die Beziehung

$$\frac{[A] \cdot [B]^n}{[AB_n]} = k . \tag{1}$$

Die Konzentrationen der beiden bei der Messung der Job-Kurve zu vermischenden Stammlösungen der komplexbildenden Komponenten A und B sei C. Es werden in einem Meßkolben vom Volumen V xv ml der B-Lösung mit $(1 - x)v$ ml der A-Lösung ($0 \leqq x \leqq 1$) vermischt und der Kolben zur Marke mit Lösungsmittel aufgefüllt. Die Gleichgewichtskonzentrationen sind dann

$$[A] = C \cdot (1 - x) \cdot \frac{v}{V} - [AB_n]$$

$$[B] = C \cdot x \cdot \frac{v}{V} - n \cdot [AB_n] .$$

Die Konzentration des gebildeten Komplexes sei

$$[AB_n] \equiv f = \frac{m}{\varepsilon} ,$$

wenn $m = \frac{E}{d}$ der bei der Meßwellenlänge ermittelte Extinktionsmodul ist (E = Extinktion, d = Schichtdicke, ε = Extinktionskoeffizient). Setzt man zur Abkürzung

$$C \cdot \frac{v}{V} \equiv c ,$$

dann geht Gl. (1) über in

$$[c\,(1-x)-f]\cdot(cx-nf)^n = k\cdot f \tag{2}$$

$$\left[c\,(1-x)-\frac{m}{\varepsilon}\right]\cdot\left(cx-n\cdot\frac{m}{\varepsilon}\right)^n = k\cdot\frac{m}{\varepsilon}\,. \tag{2a}$$

Die Job-Kurve, also f bzw. m als Funktion von x, wird durch die Gln. (2) bzw. (2a) in impliziter Form wiedergegeben. Wir wollen uns im folgenden bei unseren Überlegungen stets der Gl. (2) bedienen.

Einen mathematischen Grenzfall stellt die Bildung eines unendlich festen Komplexes dar. Es ist dann $k = 0$ (verschwindende Dissoziation) und die Gl. (2) geht in

$$[c\,(1-x)-f]\cdot(cx-nf)^n = 0$$

über. Diese Funktion wird durch das Geradenpaar

$$f = c\cdot(1-x) \qquad \text{(unabhängig von } n!) \tag{3}$$

und

$$f = \frac{c}{n}\cdot x \tag{4}$$

dargestellt. Abb. 1 zeigt die graphische Darstellung der Geraden. Solche Job-Kurven erhält man mit guter Annäherung bei der Bildung sehr fester Komplexe[1].

Für nicht verschwindende Werte der Dissoziationskonstante k sind die Job-Kurven stetig gekrümmt. Für $n = 1$ lautet die Funktionsgleichung

$$[c\,(1-x)-f]\cdot(cx-f) = k\cdot f\,.$$

Da es sich um eine Gleichung zweiten Grades handelt, läßt sich f leicht explizit als Funktion von x schreiben. Es ist, wie schon Schwarzenbach[8] gezeigt hat,

$$f^2-(c+k)\cdot f+c^2x\,(1-x) = 0\,.$$

Daraus folgt

$$f = c\cdot\left[\frac{1+\frac{k}{c}}{2}-\sqrt{\frac{\left(1+\frac{k}{c}\right)^2}{4}-x\,(1-x)}\,\right]. \tag{5}$$

Wie man der Gl. (5), aber auch schon der Gl. (2) leicht entnimmt, ist die Job-Kurve nur für den Fall $n = 1$ symmetrisch, und zwar bezüglich einer senkrechten Achse bei $x = 0{,}5$. Bei diesem Abszissenwert muß also auch das Maximum der Funktion liegen (Abb. 2).

Die implizit für f geschriebene allgemein geltende Funktionsgleichung (2) besitzt — und das ist der wesentliche Inhalt der Arbeiten von Ostromisslensky und Job — ein Maximum, dessen Lage sich aus der

differenzierten Gl. (2) [Gl. (6)] und der Bedingung für das Auftreten eines Extremwertes [Gl. (7)] ergibt.

$$-(c+f')\cdot(cx-nf)^n+n(c-nf')\cdot[c(1-x)-f]\cdot(cx-nf)^{n-1}=kf' \tag{6}$$

$$f'=0\,. \tag{7}$$

Aus der Kombination der Gln. (6) und (7) folgt für die Abszisse x_m des Maximums

$$-c(cx_m-nf_m)^n+nc\cdot[c(1-x_m)-f_m]\cdot(cx_m-nf_m)^{n-1}=0$$

$$cx_m-nf_m=cn-cnx_m-nf_m$$

$$x_m=\frac{n}{n+1}\,.$$

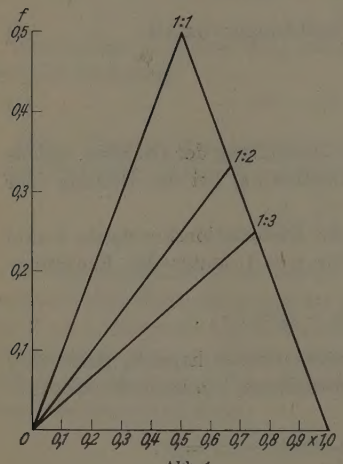


Abb. 1

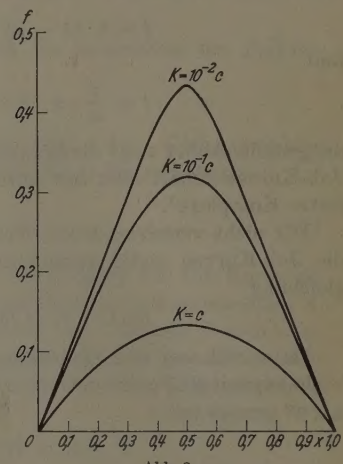


Abb. 2

Abb. 1. Job-Kurven unendlich fester Komplexe der Zusammensetzung 1:1, 1:2 und 1:3. $c = 1$

Abb. 2. Verlauf der Job-Kurve bei der Bildung eines 1:1-Komplexes für verschiedene Werte der Dissoziationskonstante. $c = 1$

Die Lage des Maximums wird demnach ausschließlich durch die Zusammensetzung des Komplexes bestimmt und ist unabhängig von der Konzentration c und der Dissoziationskonstante k. Umgekehrt ist die Zusammensetzung des Komplexes eindeutig durch die Abszisse des Maximums der Job-Kurve gegeben.

Wie man der Gl. (2) direkt entnimmt, hat die Job-Kurve bei $x = 0$ und $x = 1$ Nullstellen. Die Neigung an diesen Stellen ist leicht auszurechnen. Zu diesem Zweck wird die Gl. (6) unter Einsetzen der speziellen

Werte für x und f nach f' aufgelöst. Für die rechte Nullstelle ($x = 1$, $f = 0$) ergibt sich

$$-(c + f'_{1,0}) \cdot c^n = k \cdot f'_{1,0}$$

$$f'_{1,0} = -\frac{c^{n+1}}{c^n + k} = -\frac{c}{1 + \frac{k}{c^n}} . \tag{8}$$

An dieser Stelle ist die Steigung also stets negativ und endlich. Die Job-Kurve verläuft im rechten Endpunkt um so steiler, je größer n ist. Für $k = 0$, also den Grenzfall des unendlich festen Komplexes, hat die Steigung ihren größten Wert

$$\lim_{k \to 0} f'_{1,0} = -c ,$$

was sich auch unmittelbar aus Gl. (3) ergibt, und nimmt bei steigender Dissoziationskonstante ab.

An der zweiten Nullstelle ($x = 0$, $f = 0$) müssen zwei Fälle unterschieden werden.

Fall I. $n = 1$.

In diesem Falle der Bildung einer Verbindung vom Typus AB geht die Gl. (6) über in

$$-(c + f'_{0,0}) \cdot (cx - f) + [c(1 - x) - f] \cdot (c - f'_{0,0}) = k \cdot f'_{0,0}$$

$$c(c - f'_{0,0}) = k \cdot f'_{0,0}$$

$$f'_{0,0} = \frac{c^2}{c + k} = \frac{c}{1 + \frac{k}{c}} . \tag{9}$$

Fall II. $n > 1$.

Jetzt nimmt Gl. (6) die Form an

$$0 = k \cdot f'_{0,0}$$

$$f'_{0,0} = 0 . \tag{10}$$

Während also im rechten Endpunkt die Job-Kurve stets eine endliche und von Null verschiedene Neigung aufweist, hat sie im linken Endpunkt für $n > 1$ eine waagerechte Tangente, vorausgesetzt, daß es sich nicht um den Grenzfall des unendlich festen Komplexes handelt. In diesem Falle ergibt sich aus Gl. (4)

$$\lim_{k \to 0} f'_{0,0} = \frac{c}{n} .$$

Bei der Reaktion $A + B \rightleftharpoons AB$, also $n = 1$, sind hingegen die Neigungen in den Endpunkten immer ungleich Null und dem Absolutbetrage

nach gleich, im Einklang mit den Symmetrieeigenschaften, die direkt aus Gl. (2) gefolgert wurden.

Um den Verlauf der Job-Kurve für $n > 1$ graphisch darzustellen, bedarf es für die Aufstellung einer Wertetabelle eines Näherungsverfahrens[2], da bereits für $n = 2$ in Gl. (2) sowohl f als auch x in der dritten Potenz auftreten. Wertet man die Gl. (2) für die beiden häufiger vorkommenden Fälle $n = 2$ und $n = 3$ unter Variation des Verhältnisses $\frac{k}{c^n}$ aus, so erhält man die in den Abb. 3 und 4 dargestellten Kurvenscharen.

Man erkennt, daß bei Mischungen, die etwa 100% A enthalten (linkes Ende der Job-Kurve), die Farbe bei zunehmendem Anteil von B

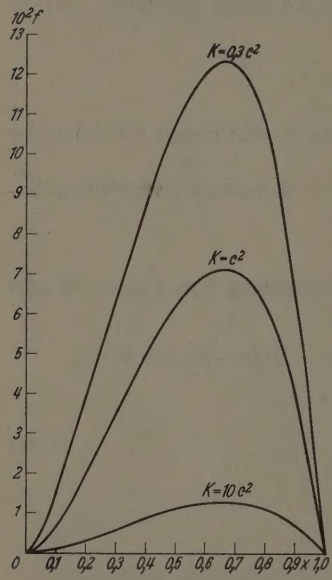


Abb. 3

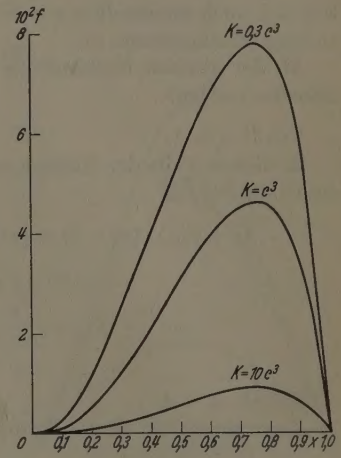


Abb. 4

Abb. 3. Verlauf der Job-Kurve bei der Bildung eines 1:2-Komplexes für verschiedene Werte der Dissoziationskonstante. $c = 1$

Abb. 4. Verlauf der Job-Kurve bei der Bildung eines 1:3-Komplexes für verschiedene Werte der Dissoziationskonstante. $c = 1$

sich nur in geringem Maße ausbildet, während sie am anderen Ende der Kurve schon bei kleinen Anteilen von A merklich zunimmt. Für die Umgebung des Punktes $x = 0$, $f = 0$ gilt $f \ll cx$ und erst recht $f \ll c\,(1 - x)$, daher geht Gl. (2) weil auch $x \ll 1$ ist in

$$c^{n+1} \cdot x^n = k \cdot f$$

$$f = \frac{c^{n+1}}{k} \cdot x^n$$

über. Der Anstieg der Kurve ist also in unmittelbarer Nachbarschaft des linken Endpunktes der Job-Kurve rein parabolisch und dieses Gebiet ist bei gleichem n um so kleiner, je größer einerseits die Konzentration c und je kleiner k, also je fester der Komplex ist, wie es die Abb. 5 und 6 andeuten. Je größer n und k (schwacher Komplex mit mehreren Liganden) und je kleiner die Konzentration c, um so schleppender erfolgt der Anstieg der Job-Kurve am linken Ende. Bei festeren Komplexen und höherer Konzentration kann das parabolische Kurvenstück auf einen so engen Bereich beschränkt bleiben, daß es beim Experiment in der Meßfehlerbreite untergeht. Grundsätzlich ist es aber stets vorhanden und kann durch passende Wahl der Konzentration sichtbar gemacht werden.

Aus diesen Betrachtungen geht auch unmittelbar hervor, daß ein von SCHAEPPI u. TREADWELL[7] angegebenes und oft benutztes Verfahren,

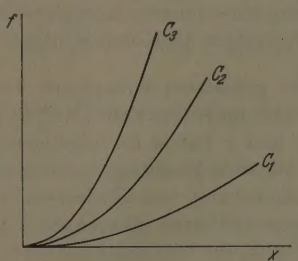


Abb. 5

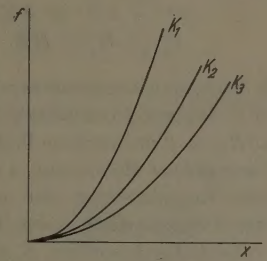


Abb. 6

Abb. 5. Verlauf des linken Endes der Job-Kurve für $n > 1$ bei gleichem k und variabler Konzentration. $c_1 < c_2 < c_3$

Abb. 6. Verlauf des linken Endes der Job-Kurve für $n > 1$ bei gleichem c und variabler Dissoziationskonstante. $k_1 < k_2 < k_3$

durch Anlegen von Tangenten an die Job-Kurve die Dissoziationskonstante k zu ermitteln, jeder mathematischen Berechtigung entbehrt und daher ganz allgemein zu unrichtigen Werten führen muß. Für den Spezialfall von Komplexen des Typus AB (also für $n = 1$) hat bereits SCHWARZENBACH[8] darauf hingewiesen.

II.

Bei der Untersuchung der Zusammensetzung von Komplexen nach der Methode der kontinuierlichen Variationen von OSTROMISSLENSKY-JOB ist man gelegentlich gezwungen, z. B. eine gewisse Säuremenge zuzusetzen, um eine unerwünschte Hydrolyse, Oxydation und dergleichen zu unterbinden, wie etwa bei den Mischungen aus Wismutnitrat und Thioharnstoff, Titanylsulfat und Ascorbinsäure, Eisensulfat und Picolinsäure und in vielen anderen Fällen. Es kann dabei der Fall eintreten, daß

der Komplexbildner eine Base ist, daher aus der Lösung H^+-Ionen herauszieht und anlagert. Dabei ist es unwesentlich, ob es sich um eine ungeladene Neutralbase oder eine negativ geladene Anionbase handelt. Die protonisierte Base absorbiert zwar unter Umständen bei der Meßwellenlänge selbst nicht, die Base verteilt sich aber auf zwei Reaktionspartner und wird so der eigentlich interessierenden Komplexbildungsreaktion teilweise entzogen.

Wir wollen untersuchen, ob in einem solchen Falle gekoppelter Reaktionen die Job-Methode noch richtige Ergebnisse liefert.

Die Reaktionen seien:

$$A^{m+} + nB \rightleftharpoons AB_n^{m+}$$
$$H^+ + B \rightleftharpoons HB^+ \qquad \text{Neutralbase als Komplexbildner}$$

oder auch

$$A^{n+} + nB^- \rightleftharpoons AB_n \qquad \text{Bildung eines inneren Komplexsalzes.}$$
$$H^+ + B^- \rightleftharpoons HB \qquad \text{Anionbase als Komplexbildner.}$$

Die Gleichgewichtskonzentration des gebildeten Komplexes werde wie auf S. 322 mit f bezeichnet. Es sei also im ersten Falle $[AB_n^{m+}] = f$ oder $[AB_n] = f$ im zweiten Falle. k, c und x haben im folgenden die früher angegebene Bedeutung, s sei die bei allen Mischungsverhältnissen konstante Konzentration der zur Verhinderung von Hydrolyse usw. zugesetzten einbasischen Säure. Die zugesetzte Säure sei sehr stark und daher vollständig dissoziiert. k_s schließlich ist die Dissoziationskonstante der Verbindung HB^+ bzw. HB.

Die beiden oben genannten Fälle gestörter Komplexbildung werden durch folgende Gleichungssysteme beschrieben:

$$[A^{m+}] \cdot [B]^n = k \cdot f \qquad (11) \qquad [A^{n+}] \cdot [B^-]^n = k \cdot f \qquad (11\,a)$$

$$[H^+] \cdot [B] = k_s \cdot [HB^+] \qquad (12) \qquad [H^+] \cdot [B^-] = k_s \cdot [HB] \qquad (12\,a)$$

$$[B] + [HB^+] + nf = cx \qquad (13) \qquad [B^-] + [HB] + nf = cx \qquad (13\,a)$$

$$[A^{m+}] + f = c\,(1 - x) \qquad (14) \qquad [A^{n+}] + f = c\,(1 - x) \qquad (14\,a)$$

$$[H^+] + [HB^+] = s \qquad (15) \qquad [H^+] + [HB] = s\,. \qquad (15\,a)$$

Die Gln. (15) bzw. (15a) ergeben sich aus dem Prinzip der Elektroneutralität unter der einschränkenden Voraussetzung, daß die Komplexbildung nicht stufenweise erfolgt und daß die Lösungen so weit angesäuert werden, daß die vorliegende OH^--Ionenkonzentration vernachlässigbar klein ist. Es handelt sich im folgenden also um ein mathematisches Näherungsverfahren für Lösungen, deren $p_H < 6$ ist.

Ohne im einzelnen auf das Auflösungsverfahren einzugehen, sei nur gesagt, daß beide Gleichungssysteme zur selben Job-Funktion, also der-

selben Gleichung für f in Abhängigkeit von x führen. Diese Gleichung lautet

$$(s + k_s + nf - cx) \cdot \{kf \cdot [c\,(1 - x) - f]^{\frac{1}{n}} =$$

$$= k_s \cdot (cx - nf) \cdot [c\,(1 - x) - f]^{\frac{2}{n}} - (kf)^{\frac{2}{n}} . \quad (16)$$

Wie man leicht erkennt, erfüllt die für eine gestörte Komplexbildungsreaktion gültige Gl. (16) die Bedingung, daß $f = 0$ ist sowohl für $x = 0$ als auch für $x = 1$.

Desgleichen läßt sich an Hand der Gl. (17), die sich durch implizite Differentiation der Gl. (16) ergibt

$$k^{\frac{1}{n}} \cdot f^{\frac{1}{n}} \cdot (nf' - c) \cdot [c\,(1 - x) - f]^{\frac{1}{n}} +$$

$$+ \frac{1}{n} \cdot k^{\frac{1}{n}} \cdot f^{\frac{1}{n}-1} \cdot f' \cdot (s + k_s + nf - cx) \cdot [c\,(1 - x) - f]^{\frac{1}{n}} -$$

$$- \frac{1}{n} \cdot k^{\frac{1}{n}} \cdot f^{\frac{1}{n}} \cdot (c + f') \cdot (s + k_s + nf - cx) \cdot [c\,(1 - x) - f]^{\frac{1}{n}-1} =$$

$$= k_s \cdot (c - nf') \cdot [c\,(1 - x) - f]^{\frac{2}{n}} -$$

$$\frac{2}{n} \cdot k_s \cdot (cx - nf) \cdot (c + f')\,[c\,(1 - x) - f]^{\frac{2}{n}-1} - \frac{2}{n} \cdot k^{\frac{2}{n}} \cdot f^{\frac{2}{n}-1} \cdot f' \quad (17)$$

zeigen, daß z. B. am linken Ende der Job-Kurve ($x = 0$, $f = 0$) im Falle $n = 1$ die Steigung

$$f'_{0,0} = \frac{c^2}{\frac{k}{k_s} \cdot s + c + k}, \quad (18)$$

dagegen für $n > 1$

$$f'_{0,0} = 0$$

ist, ähnlich wie es sich für den Fall der ungestörten Komplexbildung ergab. Nur ist $f'_{0,0}$ bei $n = 1$ stets kleiner als im ungestörten Falle und zwar in um so stärkerem Maße, je höher die Säurekonzentration, je schwächer der Komplex und je stärker die komplexbildende Base ist.

Die Gl. (16) enthält natürlich auch die auf S. 323 und S. 324 behandelten Fälle der ungestörten Komplexbildung. Eine kleine Umformung ergibt nämlich

$$\left[\frac{1}{k_s} \cdot (s + nf - cx) + 1\right] \cdot \{kf \cdot [c\,(1 - x) - f]\}^{\frac{1}{n}} =$$

$$= (cx - nf) \cdot [c\,(1 - x) - f]^{\frac{2}{n}} - \frac{1}{k_s} \cdot (kf)^{\frac{2}{n}} . \quad (16a)$$

Für $k_s \to \infty$ (ungestörte Komplexbildung!) geht Gl. (16a) über in

$$(kf)^{\frac{1}{n}} = (cx - nf) \cdot [c\,(1 - x) - f]^{\frac{1}{n}}$$

$$kf = (cx - nf)^n \cdot [c\,(1 - x) - f]\,.$$

Dies ist aber Gl. (2) von S. 323.

Für den Spezialfall $n = 1$ lautet die Gl. (16)

$$(s + k_s + f - cx) \cdot [c(1 - x) - f] \cdot kf = k_s \cdot (cx - f) \cdot [c(1 - x) - f]^2 - k^2 f^2$$

und läßt sich zu

$$\frac{k}{k_s} \cdot (sf - cxf + f^2) + \frac{k^2}{k_s} \cdot \frac{f^2}{c\,(1 - x) - f} =$$

$$= c^2 x\,(1 - x) + f^2 - (c + k) \cdot f \qquad (19)$$

vereinfachen.

Gl. (19) gibt in impliziter Schreibweise die Job-Funktion der gestörten Komplexbildung $A + B \rightleftharpoons AB$ wieder. Man erkennt sofort, daß die Kurve keine Symmetrie mehr aufweist, wie es bei der ungestörten Komplexbildung S. 324 der Fall war. Das Maximum ist also von der Stelle $x = 0{,}5$ verschoben und seine Lage täuscht eine falsche Zusammensetzung des Komplexes vor. Für $c = 10^{-2}$, $s = 10^{-2}$, $k = 10^{-2}$ und $k_s = 10^{-4}$ ist der Verlauf der Job-Kurve in Abb. 7 als willkürlich ausgewähltes Beispiel graphisch dargestellt. Da die Konzentrationen und Konstanten in beliebigem Maßsystem gemessen werden können, sind nicht die oben angegebenen Absolutwerte der Zahlen für den Verlauf der Kurve entscheidend, sondern ihr gegenseitiges Verhältnis.

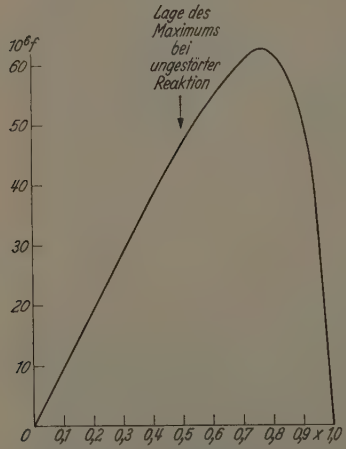


Abb. 7. Verlauf der Job-Kurve bei der durch eine 1:1-Nebenreaktion gestörten Bildung eines 1:1-Komplexes. $c = 10^{-2}$, $k = 10^{-2}$, $k_s = 10^{-4}$, $s = 10^{-2}$. x = Anteil der Base

Das Maximum ist im vorliegenden Falle eines relativ schwachen Komplexes von $x = 0{,}5$ nach $x = 0{,}775$ beträchtlich verschoben. Die Lage des Maximums läßt sich für die verschiedensten Werte der Konzentrationen und Dissoziationskonstanten berechnen. Zu diesem Zwecke wird Gl. (19) implizit differenziert und anschließend $f' = 0$ gesetzt. Man

erhält so

$$\frac{k}{k_s} \cdot (sf' - cf - cxf' + 2ff') + \frac{k^2}{k_s} \cdot \frac{2ff' \cdot [c(1-x) - f] + f^2 \cdot (c + f')}{[c(1-x) - f]^2} =$$

$$= c^2(1-x) - c^2x + 2ff' - (c+k)f' \quad (20)$$

und

$$-\frac{k}{k_s} \cdot f_m + \frac{k^2}{k_s} \cdot \frac{f^2_m}{[c(1-x_m) - f_m]^2} = c \cdot (1 - 2x_m). \quad (21)$$

x_m und f_m sind die Koordinaten des Maximums.

Multipliziert man Gl. (21) mit $[c(1-x_m) - f_m]$ und subtrahiert die so erhaltene neue Gleichung von Gl. (19), die natürlich auch fürs Maximum gilt, so ergibt sich

$$f_m - a \cdot f_m + b = 0, \quad (22)$$

wobei

$$a \equiv k + \frac{k}{k_s} \cdot (s + c) + 2cx_m \cdot \left(1 - \frac{k}{k_s}\right)$$

und

$$b \equiv c^2 \cdot (1 - x_m) \cdot (3x_m - 1)$$

bedeuten.

Aus Gl. (22) folgt

$$f_m = \frac{a}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} - b} = \frac{a}{2} \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4b}{a^2}}\right)$$

oder falls $4b \ll a^2$ ist, ergibt sich nach den Regeln des Rechnens mit kleinen Größen[2] $f_m \approx \frac{b}{a}$.

Es läßt sich demnach f_m explizit durch x_m ausdrücken. Setzt man den so erhaltenen Ausdruck für f_m in Gl. (21) ein, so bekommt man eine Bestimmungsgleichung für x_m, die Abszisse des Maximums. Diese Gleichung kann nach einem der bekannten numerischen Näherungsverfahren[2] aufgelöst werden. Die Tabelle gibt einige auf diese Weise ermittelte Werte für x_m bei verschiedenen Werten s, c, k und k_s. Wie bereits oben erwähnt, sind die Absolutwerte der Konzentrationen und Konstanten unwesentlich, es kommt nur auf ihr gegenseitiges Verhältnis an.

Man erkennt an den in der Tabelle verzeichneten Werten, daß besonders bei schwachen Komplexen beträchtliche Verschiebungen des Maximums der Job-Kurve auftreten können. Größere Konzentrationen c bewirken stärkere Effekte, desgleichen kleinere Werte von k_s; größere Säurekonzentrationen machen die Verschiebung des Maximums wieder rückgängig. Letzteres gilt allerdings nur im Gültigkeitsbereich des angewandten Näherungsverfahrens. Ganz allgemein bewirken sehr kleine Säurezusätze geringe Maximumsverschiebungen nach rechts; bei einer gewissen Säurekonzentration ist die Verschiebung am größten, um dann

wieder rückläufig zu werden und zwar um so stärker, je saurer die Lösung ist. Nur diesen letzten Teil der Maximumsverschiebung erfaßt unsere Näherung. Die Stärke der Farbausbildung, zahlenmäßig durch die Größe f_m repräsentiert, ist um so geringer, je kleiner c und k_s und je größer s und k sind.

Tabelle 1

c	s	k	k_s	x_m	f_m
1	1	1	1	0,518	$9{,}15 \cdot 10^{-2}$
1	1	1	10^{-1}	0,620	$3{,}34 \cdot 10^{-2}$
1	1	1	10^{-2}	0,775	$6{,}28 \cdot 10^{-3}$
1	1	1	10^{-3}	0,880	$8{,}10 \cdot 10^{-4}$
1	1	1	10^{-2}	0,775	$6{,}28 \cdot 10^{-3}$
1	2	1	10^{-2}	0,583	$1{,}68 \cdot 10^{-3}$
1	3	1	10^{-2}	0,547	$9{,}93 \cdot 10^{-4}$
1	10	1	10^{-2}	0,512	$2{,}62 \cdot 10^{-4}$
1	1	1	10^{-2}	0,775	$6{,}28 \cdot 10^{-3}$
10^{-1}	1	1	10^{-2}	0,513	$2{,}60 \cdot 10^{-5}$
1	1	10^{-1}	10^{-2}	0,706	$4{,}46 \cdot 10^{-2}$
10^{-1}	10^{-1}	1	10^{-2}	0,637	$3{,}94 \cdot 10^{-4}$
10^{-1}	1	10^{-1}	10^{-3}	0,513	$2{,}62 \cdot 10^{-5}$

Unbeeinflußt durch die Störreaktion bleibt jedoch die Tatsache, daß die Job-Kurve trotz des verschobenen Maximums, genauso wie im

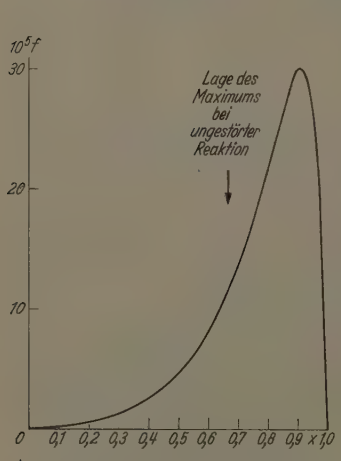


Abb. 8

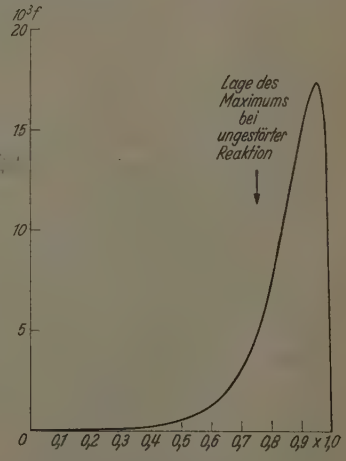


Abb. 9

Abb. 8. Verlauf der Job-Kurve bei der durch eine 1:1-Nebenreaktion gestörten Bildung eines 1:2-Komplexes. $c = 1$, $k = 1$, $k_s = 10^{-2}$, $s = 1$. x = Anteil der Base

Abb. 9. Verlauf der Job-Kurve bei der durch eine 1:1-Nebenreaktion gestörten Bildung eines 1:3-Komplexes. $c = 1$, $k = 10^{-6}$, $k_s = 10^{-3}$, $s = 1$. x = Anteil der Base

ungestörten Falle, keinen Wendepunkt aufweist (Abb. 7). Daran läßt sich auch eine gestörte 1:1-Komplexbildung erkennen, jedoch ist bei experimentellen Arbeiten dieses Kriterium oft nicht scharf genug ausgeprägt.

Die für alle Werte n gültige allgemeine Gl. (16) läßt sich in entsprechender Weise auch für $n > 1$ diskutieren. Zwei solche Fälle für $n = 2$ und $n = 3$ zeigen die Abb. 8 und 9. Die Maxima liegen nicht dort, wo es die Jobsche Theorie verlangt. Vielmehr sind sie nach größeren Werten von x verschoben und täuschen Komplexe falscher Zusammensetzung vor. Manche Beobachtung von Komplexen unmöglicher Zusammensetzung, wie z. B. 1:9 oder $1:12^6$, beruht zweifellos auf der Fehlausdeutung einer — durch eine unbeachtet gebliebene störende Nebenreaktion — vollständig verfälschten Job-Kurve. Die Abb. 8 und 9 zeigen aber auch, daß im Falle einer Störreaktion nicht nur das Maximum der Job-Kurve verschoben ist; es ist außerdem auch die Kurvenform verändert. Die Kurve erscheint deformiert. Der Anstieg in Richtung wachsender x-Werte ist schleppend und das Maximum übertrieben scharf. Dies ist ein untrügliches Kriterium für das Vorliegen einer Störreaktion, die sich nicht durch zusätzliche Farbausbildung besonders bemerkbar macht.

Prof. Dr. E. Asmus, Lehrgebiet Analytische Chemie, Techn. Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

Beitrag zur infrarotspektroskopischen Simultananalyse

III. Mitteilung*

Von

E. O. Schmalz** und **G. Geiseler**

(Eingegangen am 12. Mai 1961)

Bekanntlich können Gemische verschiedener Substanzen oder Isomerer auf infrarotspektroskopischem Wege leicht analysiert werden. Die Anwendung dieser Methode ist aber an bestimmte Voraussetzungen geknüpft. So benötigt man im Normalfall für jede Komponente eine geeignete Meßbande, deren Extinktionskoeffizient bekannt sein muß. Die zu untersuchende Substanz muß dabei in einem Lösungsmittel gelöst werden können, das im Bereich der Meßbanden optisch leer ist.

* II. Mitteilung: diese Z. **181**, 229 (1961).

** Teil der Dissertation von E. O. Schmalz, Universität Leipzig 1961.

Sind diese Bedingungen erfüllt, dann gilt:

$$E = \log \frac{I_0}{I}, \tag{1}$$

wobei: I_0 = Intensität der eintretenden Strahlung (100%-Linie); I = Intensität der austretenden Strahlung (% Durchlässigkeit der Bandenspitze) ist.

Besteht nun ein Gemisch aus n Komponenten, dann setzt sich die auf diese Weise ermittelte Extinktion aus folgenden Anteilen zusammen (siehe z.B.[1–4,12]):

$$E = d \cdot \sum_{1}^{n} \varepsilon_i \cdot c_i . \tag{2}$$

ε_i = Extinktionskoeffizient der Komponente i; c_i = Konzentration der Komponente i.

Zur Bestimmung aller n Konzentrationen (c_a bis c_n) müssen aus dem Spektrum n verschiedene Analysenbanden ausgewertet werden, wobei der Extinktionskoeffizient jeder Komponente einmal für eine bestimmte Wellenlänge zahlenmäßig dominieren soll. Aus dem so entstehenden Gleichungssystem lassen sich die gesuchten Konzentrationen mit Hilfe von Determinanten leicht berechnen. Für die Größe c_i erhält man z.B.

$$c_i = \frac{1}{d} \cdot \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon_a^a & \cdots & \varepsilon_{i-1}^a & E^a & \varepsilon_{i+1}^a & \cdots & \varepsilon_n^a \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varepsilon_a^i & \cdots & \varepsilon_{i-1}^i & E^i & \varepsilon_{i+1}^i & \cdots & \varepsilon_n^i \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varepsilon_a^n & \cdots & \varepsilon_{i-1}^n & E^n & \varepsilon_{i+1}^n & \cdots & \varepsilon_n^n \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_a^a & \cdots & \varepsilon_i^a & \cdots & \varepsilon_n^a \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \varepsilon_a^i & \cdots & \varepsilon_i^i & \cdots & \varepsilon_n^i \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \varepsilon_a^n & \cdots & \varepsilon_i^n & \cdots & \varepsilon_n^n \end{vmatrix}} \tag{3}$$

(In dem Determinantenschema haben die einzelnen Indices folgende Bedeutung: Der obere Index gibt an, welche Komponente die betreffende Analysenbande verursacht, während der untere Index sich auf die Komponente selbst bezieht. Es ist z.B. ε_a^i der Extinktionskoeffizient der Komponente a an der Stelle, an der die Komponente i eine Analysenbande besitzt.)

Das Verfahren ist störanfällig, da etwa vorhandene Verunreinigungen oder konstante Störungen (z.B. Trübungen) zwar die nach (1) ermittelte Extinktion beeinflussen aber in (2) und (3) nicht mit erfaßt werden. Das Verfahren versagt schließlich, wenn die einzelnen Extinktionskoeffizienten infolge Fehlens von Eichsubstanzen nicht bekannt oder die Proben in allen geeigneten Lösungsmitteln unlöslich sind (Kunststoffe, Kautschuk). Das dadurch entstehende analytische Problem läßt sich in 3 Fälle aufgliedern:

1. Die Extinktionskoeffizienten sind unbekannt, die Proben sind löslich (fehlende Eichsubstanzen).

2. Die Extinktionskoeffizienten sind bekannt, die Proben sind unlöslich, (das Produkt $c \cdot d$ ist unbekannt).

3. Die Extinktionskoeffizienten sind unbekannt, die Proben sind unlöslich (ε und $c \cdot d$ sind unbekannt).

Im folgenden soll gezeigt werden, wie die einzelnen Fälle gelöst werden können.

1. Analytische Simultanbestimmung löslicher Proben ohne Kenntnis der Extinktionskoeffizienten

Wie vorstehend angedeutet wurde, liefert die Bestimmung der Extinktionen nach (1) für die Rechnung unsichere Werte, solange die dort gegebene Definition der beiden Lichtintensitäten beibehalten wird. Offensichtlich ist es günstiger, die Größe I_0 nach dem Basislinien-Verfahren zu definieren, da auf diese Weise Störungen durch Verunreinigungen oder Trübungen ausgeschaltet werden können. Der nach diesem Verfahren zu ermittelnde Fußpunkt einer Bande läßt sich in normalen Fällen (d.h. freiliegenden Analysenbanden) durch eine Tangente, die die Absorptionsminima zu beiden Seiten der Bande berührt, sicher bestimmen. Wird dagegen die auszuwertende Bande durch eine oder mehrere Nachbarbanden infolge Überlappungen gestört, dann muß nach einem früher beschriebenen Verfahren[6] das Basislinien-Verfahren modifiziert werden. Eine derartige Definition der Größe I_0 in Gl. (1) bewirkt in (2) grundsätzliche Änderungen. In dieser Gleichung werden dann die Extinktionskoeffizienten aller Komponenten eines Gemisches bis auf den der bei dieser Wellenzahl zu bestimmenden Substanz gleich Null und man erhält:

$$\log \frac{I_0}{I} = E = \varepsilon_1^0 \cdot c_1 \cdot d \,. \qquad (4)$$

I = Durchlässigkeit der Bandenspitze in Prozent;

I_0 = Durchlässigkeit des nach dem Basislinien-Verfahren definierten Bandenfußpunktes in Prozent;

ε_1^0 = Extinktionskoeffizient der Komponente 1. (Dieser Koeffizient ist in den meisten Fällen mit den in Gl. (2) auftretenden Größen nicht identisch);

c_1 = Konzentration der Komponente 1 in Mol/l;

d = Schichtdicke in Zentimeter.

[Die Gl. (4) setzt voraus, daß die Extinktionskoeffizienten der übrigen Mischungspartner in dem Bereich der Meßbande konstant sind oder sich in Abhängigkeit der Wellenzahl linear verändern. Das ist in den bisher untersuchten Systemen — Olefine und stellungsisomere Aromaten — auch tatsächlich der Fall. Etwa auftretende Banden — wie z.B. die im Spektrum des 1-Octens bei 970 cm^{-1} auftretende Bande — sind nach den vorliegenden Erfahrungen nicht den eigentlichen Verbindungen (1-Octen) sondern den noch enthaltenen Verunreinigungen (trans-Octene) zuzuschreiben.]

Enthält die Mischung n Komponenten, dann lassen sich aus dem Spektrum n Analysenbanden in Analogie zu Gl. (4) auswerten. Sind alle Extinktionskoeffizienten — ε_1^0 bis ε_n^0 — bekannt, dann kann man mit Hilfe der n Gleichungen alle Konzentrationen — c_1 bis c_n — berechnen. Nun läßt sich aber gewöhnlich die Summe aller Konzentrationen zusätzlich auf eine andere Weise bestimmen.

$$c = c_1 + c_2 + \ldots + c_i + \ldots + c_n \tag{5}$$

c = Gesamtkonzentration.

Im Fall der Olefine (Kautschuk-Isomeren) geschieht das z.B. nach der JCl-Methode[8,9,11], bei anderen Gemischen durch Einwaage usw. Damit existiert aber eine weitere Beziehung, d.h. das sich aus (4) und (5) ergebende Gleichungssystem ist — mathematisch gesehen — überbestimmt. Dieses Verhältnis zwischen der Zahl der Unbekannten (n) und der Anzahl der Gleichungen ($n + 1$) läßt sich wie folgt auswerten:

a) Fehlerbestimmung: Die sich nach den Gl. (4) ergebende Gesamtkonzentration wird mit dem Ergebnis von (5) verglichen.

b) Indirekte Bestimmung: Ist die Bande einer Komponente nicht auszuwerten, dann werden die übrigen nach Gl. (4) ermittelten Teilkonzentrationen von der Gesamtkonzentration (5) abgezogen.

c) Bestimmung eines Extinktionskoeffizienten.

Läßt man die in a) und b) angedeuteten Möglichkeiten beiseite, dann kann man sich einen der n Extinktionskoeffizienten als weitere Unbekannte wählen. Liegt eine 2. Mischung gleicher qualitativer aber verschiedener quantitativer Zusammensetzung vor, dann läßt sich auf diese Weise ein ε^0-Wert einer anderen Komponente ermitteln usw. Ganz allgemein kann also bei n verschiedenen Mischungen jeder der n verschiedenen Extinktionskoeffizienten zusätzlich zu den einzelnen Konzentrationen einmal bestimmt werden. Da aber in jedem Fall alle übrigen ε^0-Werte bekannt sein müssen, bringt eine derartige Rechnung nur wenig Gewinn. Sollen die einzelnen Extinktionskoeffizienten ebenfalls berechnet werden, dann müssen die Gleichungen offensichtlich nach einer geeigneten Methode behandelt werden. Aus später noch zu erläuternden Gründen ist für diese Berechnungen die Gleichung (4) ungeeignet. Deshalb führt man den Molenbruch x ein, für den (z.B. bei der Komponente i) folgende Beziehung gilt:

$$c \cdot x_i = c_i. \tag{6a}$$

c = Gesamtkonzentration
c_i = Konzentration der Komponente i
x_i = Molenbruch der Komponente i.

Setzt man (6a) in (4) ein, dann erhält man

$$E_i = \varepsilon_i^0 \cdot x_i \cdot c \cdot d. \tag{6b}$$

In dieser Gleichung läßt sich das Produkt der beiden Unbekannten ε_i^0 und x_i berechnen, da die übrigen Größen E_i, c und d laut Voraussetzung bekannt sind bzw. ermittelt werden können. Aus diesem Grunde faßt man die beiden Unbekannten zusammen und definiert einen „fiktiven Extinktionskoeffizienten" wie folgt:

$$\varepsilon_i^0 \cdot x_i = \varepsilon_i . \tag{6c}$$

ε_i^0 = Extinktionskoeffizient der reinen Komponente i;
ε_i = fiktiver Extinktionskoeffizient der Komponente i.

Verbindet man (6c) mit (6b), dann erhält man schließlich:

$$E_i = \varepsilon_i \cdot c \cdot d \tag{6d}$$

Durch diese Umstellung wird erreicht, daß in (6d) alle Größen experimentell ermittelt werden können, während die Berechnung der Unbekannten auf die einfachere Gl. (6c) verlegt wird.

Betrachtet man die erste der n verschiedenen Mischungen, dann ergeben sich für die einzelnen Partner in Analogie zu (6c) n Gleichungen. Da in diesen Beziehungen die multiplikativ verknüpften Unbekannten (ε_i^0, x_i) schlecht zu berechnen sind, formt man zweckmäßigerweise die Gleichungen um und behandelt die Größen $1/\varepsilon_i^0$ als Unbekannte. Für die 1. Probe ergibt sich dann:

$$\frac{\varepsilon_1^1}{\varepsilon_1^0} - x_1^1 = 0 \tag{7a}$$

$$\vdots$$

$$\frac{\varepsilon_i^1}{\varepsilon_i^0} - x_i^1 = 0 \tag{7b}$$

$$\vdots$$

$$\frac{\varepsilon_n^1}{\varepsilon_n^0} - x_n^1 = 0 . \tag{7c}$$

Die letzte Gleichung dieses Systems läßt sich wegen

$$x_1^1 + \ldots + x_i^1 + \ldots + x_n^1 = 1 \tag{7d}$$

umformen in

$$\frac{\varepsilon_n^1}{\varepsilon_n^0} + x_1^1 + \ldots + x^1 + \ldots + x_{n-1}^1 = 1 . \tag{7e}$$

Entsprechende Gleichungssysteme lassen sich auch für die übrigen Mischungen aufstellen. So gilt z. B. für die letzte Probe n:

$$\frac{\varepsilon_1^n}{\varepsilon_1^0} - x_1^n = 0 \tag{8a}$$

$$\vdots$$

$$\frac{\varepsilon_i^n}{\varepsilon_i^0} - x_i^n = 0 \tag{8b}$$

$$\vdots$$

$$\frac{\varepsilon_n^n}{\varepsilon_n^0} + x^n + \cdots + x_i^n + \cdots + x_{n-1}^n = 1 . \tag{8c}$$

Das auf diese Weise entstehende Gleichungssystem enthält n Einzelsysteme mit je n-Gleichungen. Bringt man alle diese Gleichungen in Determinantenform, dann ergibt sich der in (9) wiedergegebene Ausdruck. (1. Zeile = Unbekannte; die weiteren n^2 Zeilen geben die Faktoren der in der 1. Zeile stehenden Unbekannten an. In der letzten Spalte L sind die einzelnen Lösungen der Gleichungen eingetragen. Der vor den Zeilen stehende Ausdruck P_i^j gibt an, daß die Gleichung sich auf die Komponente i der Probe j bezieht.)

Aus diesem System müssen die Haupt- und die Lösungsdeterminante berechnet werden. Für die erstere erhält man aus (9) folgenden Ausdruck:

$$D = (-1)^{\alpha} \begin{vmatrix} \varepsilon_1^1 & \cdots & \varepsilon_i^1 & \cdots & \varepsilon_{n-1}^1 & \varepsilon_n^1 \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \varepsilon_1^j & \cdots & \varepsilon_i^j & \cdots & \varepsilon_{n-1}^j & \varepsilon_n^j \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \varepsilon_1^{n-1} & \cdots & \varepsilon_i^{n-1} & \cdots & \varepsilon_{n-1}^{n-1} & \varepsilon_n^{n-1} \\ \varepsilon_1^n & \cdots & \varepsilon_i^n & \cdots & \varepsilon_{n-1}^n & \varepsilon_n^n \end{vmatrix}. \tag{10}$$

Zur Berechnung der Lösungsdeterminanten D_i trägt man in (9) in die Spalte der gesuchten Größe $\frac{1}{\varepsilon_i^0}$ die Lösungspalte L ein. Für D_i ergibt sich damit folgender Ausdruck:

$$D_i = (-1)^{\alpha} \begin{vmatrix} \varepsilon_1^1 & \cdots & \varepsilon_{i-1}^1 & 1 & \varepsilon_{i+1} & \cdots & \varepsilon_{n-1}^1 & \varepsilon_n^1 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \varepsilon_1^j & \cdots & \varepsilon_{i-1} & 1 & \varepsilon_{i+1}^j & \cdots & \varepsilon_{n-1}^j & \varepsilon_n^j \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \varepsilon_1^{n-1} & \cdots & \varepsilon_{i-1}^{n-1} & 1 & \varepsilon_{i+1}^{n-1} & \cdots & \varepsilon_{n-1}^{n-1} & \varepsilon_n^{n-1} \\ \varepsilon_1^n & \cdots & \varepsilon_{i-1}^n & 1 & \varepsilon_{i+1}^n & \cdots & \varepsilon_{n-1}^n & \varepsilon_n^n \end{vmatrix}. \tag{11}$$

Die in den Gleichungen (10) und (11) auftretende Größe α ist für beide Determinanten identisch, und daher ohne Interesse.

Aus diesen beiden Determinanten ergeben sich die gesuchten ε_i^0-Werte nach der Kramerschen Regel

$$\frac{1}{\varepsilon_i^0} = \frac{D_i}{D} \qquad (12\,\text{a}) \qquad \text{bzw.} \qquad \varepsilon_i^0 = \frac{D}{D_i}. \tag{12\,b}$$

Die gesuchten Molenbrüche der einzelnen Mischungen lassen sich mit Hilfe der ε -Werte über die folgende Beziehung ermitteln:

$$x_i^j = \frac{\varepsilon_i^j}{\varepsilon_i^0}. \tag{12\,c}$$

Die nach dem Basislinien-Verfahren ermittelten Extinktionskoeffizienten sind im allgemeinen konzentrationsabhängig[10] und müssen aus diesem Grunde auf einen reproduzierbaren Standard reduziert werden. Setzt man voraus, daß die Konzentrationsabhängigkeit annähernd durch die Beziehung (13 a) darstellbar ist,

$$\varepsilon = m + p.e^{-q.c} \qquad \varepsilon = \text{Extinktionskoeffizient für die Konzentration } c \tag{13\,a}$$

m, p, q = Konstanten

(9) Gleichungssystem

	x_1^1	x_2^1	$\cdots x_i^1$	$\cdots x_{n-1}^1$	$\cdots x_1^j$	$\cdots x_i^j$	$\cdots x_{n-1}^j$	$\cdots x_1^n$	$\cdots x_i^n$	$\cdots x_{n-1}^n$	$\frac{I}{\varepsilon_1^0}$	$\frac{I}{\varepsilon_2^0}$	$\cdots \frac{I}{\varepsilon_i^0}$	$\cdots \frac{I}{\varepsilon_{n-1}^0}$	$\frac{I}{\varepsilon_n^0}$	$= L$
P_1^1	−1	0	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	ε_1^1	0	⋮	⋮	0	0
P_2^1	0	−1	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	0	ε_2^1	⋮	⋮	0	0
$\cdots P_i^1$	0	0	⋯	⋯	0	0	0	0	0	0	0	0	⋯	⋯	0	0
$\cdots P_{n-1}^1$	0	0	⋯	⋯	0	0	0	0	0	0	0	0	⋯	⋯	0	0
P_n^1	0	0	⋯	⋯	0	0	0	0	0	0	0	0	⋯	⋯	0	0
P_1^j	0	0	⋯	⋯	−1	0	0	0	0	0	ε_1^j	0	⋯	⋯	0	0
$\cdots P_i^j$	0	0	⋯	⋯	0	−1	0	0	0	0	0	ε_2^j	⋯	⋯	0	0
P_{n-1}^j	0	0	⋯	⋯	0	0	−1	0	0	0	0	0	⋯	⋯	0	0
P_n^j	0	0	⋯	⋯	0	0	+1	0	0	0	0	0	⋯	⋯	0	0
$\cdots P_1^n$	0	0	⋯	⋯	0	0	0	−1	0	0	ε_1^n	0	⋯	⋯	0	0
$\cdots P_i^n$	0	0	⋯	⋯	0	0	0	0	−1	0	0	ε_2^n	⋯	⋯	0	0
P_{n-1}^n	0	0	⋯	⋯	0	0	0	0	0	−1	0	0	⋯	⋯	0	0
P_n^n	0	0	⋯	⋯	0	0	0	0	0	+1	0	0	⋯	⋯	0	0
P_1^1	−1	0	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	ε_1^1	0	⋯	⋯	0	1
P_2^1	0	−1	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	0	ε_2^1	⋯	⋯	0	1
$\cdots P_i^1$	0	0	⋯	−1	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	0	0	⋯	ε_{n-1}^1	0	1
$\cdots P_{n-1}^1$	0	0	⋯	+1	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	0	0	⋯	0	ε_n^1	1
P_n^1	+1	0	⋯	0	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	⋯	0	0	⋯	0	0	1
P_1^j	0	0	⋯	0	⋯	−1	⋯	⋯	⋯	⋯	ε_1^j	0	⋯	⋯	0	1
$\cdots P_i^j$	0	0	⋯	0	⋯	0	⋯	⋯	⋯	⋯	0	ε_2^j	⋯	⋯	0	1
P_{n-1}^j	0	0	⋯	0	⋯	0	−1	⋯	⋯	⋯	0	0	⋯	ε_{n-1}^j	0	1
P_n^j	0	0	⋯	0	⋯	0	+1	⋯	⋯	⋯	0	0	⋯	0	ε_n^j	1
$\cdots P_1^n$	0	0	⋯	0	⋯	0	0	−1	⋯	⋯	ε_1^n	0	⋯	⋯	0	1
$\cdots P_i^n$	0	0	⋯	0	⋯	0	0	0	−1	⋯	0	ε_2^n	⋯	⋯	0	1
P_{n-1}^n	0	0	⋯	0	⋯	0	0	0	0	−1	0	0	⋯	ε_{n-1}^n	0	1
P_n^n	0	0	⋯	0	⋯	0	0	0	0	+1	0	0	⋯	0	ε_n^n	1

dann ergeben sich 2 Grenzfälle, die für die weiteren Betrachtungen von Interesse sind.

Der 1. Grenzfall $c \gg 1$ ist für die später noch zu besprechenden Analysenmethoden von Bedeutung. In diesem Fall (hohe Konzentration) sollten nach (13a) die Extinktionskoeffizienten praktisch unabhängig von c sein.

Für den 2. Fall (verdünnte Lösungen) $c \ll 1$ entwickelt man (13a) in eine Reihe und berücksichtigt lediglich die ersten beiden Glieder.

$$\varepsilon = m + p\,(1 - q \cdot c)\,. \tag{13b}$$

Die sich hieraus ergebende lineare Abhängigkeit wurde in dem experimentell zugänglichen Konzentrationsgebiet (von etwa $c = 0{,}05$ m bis $c = 0{,}15$ m) auch tatsächlich beobachtet[5–7].

Wie früher bereits mitgeteilt wurde[6], stellt man aus diesem Grunde Verdünnungsreihen her und extrapoliert die nach (6d) berechneten Extinktionskoeffizienten linear auf $c = 0$. Mit diesen extrapolierten ε-Werten gelten die Beziehungen (10—12) exakt.

Aus diesen allgemeinen Beziehungen können die schon früher[6] angegebenen Gleichungen für 2- und 3-Komponentensysteme abgeleitet werden. So erhält man z. B. bei $n = 3$ (3 Komponenten — 3 verschiedene Mischungen) für D aus den ersten 3 Zeilen und Spalten von (10)

$$D = (-1)^{\alpha} \begin{vmatrix} \varepsilon_1^1 & \varepsilon_2^1 & \varepsilon_3^1 \\ \varepsilon_1^2 & \varepsilon_2^2 & \varepsilon_3^2 \\ \varepsilon_1^3 & \varepsilon_2^3 & \varepsilon_3^3 \end{vmatrix}. \tag{14a}$$

Für den Fall, daß die Größe ε_3^0 gesucht ist, muß dann nach Gl. (11) die Determinante D_3 ausgewertet werden.

$$D_3 = (-1)^{\alpha} \begin{vmatrix} \varepsilon_1^1 & \varepsilon_2^1 & 1 \\ \varepsilon_1^2 & \varepsilon_2^2 & 1 \\ \varepsilon_1^3 & \varepsilon_2^3 & 1 \end{vmatrix}. \tag{14b}$$

ε_3^0 ergibt sich schließlich nach (12b) als Quotient der beiden Determinanten.

Jedes höhere System ($n = 4, 5 \ldots$ usw) läßt sich aus den beiden Gln. (10) und (11) ganz analog berechnen.

Wie aus den allgemeinen Determinanten (10) und (11) hervorgeht, müssen die einzelnen Proben in quantitativer Hinsicht Unterschiede aufweisen, Linearkombinationen (d.h. einfaches Mischen zweier oder mehrerer Proben) sind demzufolge nicht erlaubt. Werden solche Kombinationen für die Rechnung dennoch benutzt, dann haben die in (10) und (11) angegebenen Determinanten den Wert 0. Dagegen ergeben sich echte quantitative Unterschiede, wenn man die einzelnen Substanzgemische auf physikalischem oder chemischem Wege verändert. (Fraktionierte Kristallisation, Destillation usw.).

Nach diesem Verfahren wurden verschiedene binäre und ternäre Gemische analysiert. Bei der Bestimmung von Olefingemischen[6], verschiedenen Polybutadienen[7] sowie disubstituierten Aromaten[5] konnten

zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Wie früher bereits gezeigt wurde[6], arbeitet das Verfahren aus Gründen der Fehlerrechnung um so genauer, je weiter sich die benutzten Mischungen in ihren Zusammensetzungen unterscheiden.

2. Analytische Simultanbestimmung unlöslicher Proben bei bekannten Extinktionskoeffizienten

Liegen unlösliche Proben vor, die nur im angequollenen Zustand untersucht werden können, dann versagt das Lambert-Beersche Gesetz, da in diesem Fall in Gl. (4) die Größen c und d nicht bestimmt werden können. So sind z.B. verschiedene Polybutadiene in Schwefelkohlenstoff unlöslich und können nur im angequollenen Zustand untersucht werden. Ähnliche Verhältnisse liegen auch vor, wenn substituierte Aromaten zwischen 2 NaCl-Platten gepreßt und die so erhaltenen Filme spektroskopiert werden. Derartige Substanzen lassen sich aber dennoch spektroskopisch untersuchen, solange wenigstens eine Probe der gleichen qualitativen Zusammensetzung auf irgendeine andere Weise analysiert werden kann. Diese Bedingung ist z.B. bei den Polybutadienen erfüllt, da eine Reihe dieser Polymerisate in Schwefelkohlenstoff löslich ist und demzufolge nach der oben beschriebenen Kopplungsmethode analysiert werden kann.

Setzt man voraus, daß eine aus n Komponenten bestehende Probe in ihrer Zusammensetzung bekannt ist, dann ergibt sich aus dem Spektrum dieses angequollenen Musters in Analogie zu (6b) folgendes Gleichungssystem.

$$E_1 = \varepsilon_1 \cdot x_1 \cdot c \cdot d \tag{15a}$$

$$E_2 = \varepsilon_2 \cdot x_2 \cdot c \cdot d \tag{15b}$$

$$\vdots$$

$$E_i = \varepsilon_i \cdot x_i \cdot c \cdot d \tag{15c}$$

$$\vdots$$

$$E_n = \varepsilon_n \cdot x_n \cdot c \cdot d\,. \tag{15d}$$

E = Extinktion nach dem Basislinien-Verfahren
c = Konzentration, d = Schichtdicke } unbekannt
ε = Extinktionskoeffizient der reinen Komponente, x = Molenbruch } eine der beiden Größen muß bekannt sein

[In den Gln. (15) wurde bei den ε-Werten der obere Index o weggelassen, weil wegen der Konzentrationsabhängigkeit diese Koeffizienten mit den früher angegebenen ε_i^0-Werten nicht identisch sind.]

Die gemessenen Extinktionen $E_1 \ldots E_n$ dividiert man durch die betreffenden Molenbrüche und bezieht die sich ergebenden Größen auf

eine der so erhaltenen reduzierten Extinktionen. [Im vorliegenden Fall wurde die Gl. (15b) als Bezugspunkt gewählt und alle übrigen Gleichungen durch (15b) dividiert.]

$$\frac{E_1}{x_1} \cdot \frac{x_2}{E_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = V_1 \tag{16a}$$

$$\frac{E_2}{x_2} \cdot \frac{x_2}{E_2} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_2} = V_2 = 1 \tag{16b}$$

$$\vdots$$

$$\frac{E_i}{x_i} \cdot \frac{x_2}{E_2} = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_2} = V_i \tag{16c}$$

$$\vdots$$

$$\frac{E_n}{x_n} \cdot \frac{x_2}{E_2} = \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_2} = V_n . \tag{16d}$$

Da die vorliegende Mischung als bekannt vorausgesetzt wurde (d.h. x_1 bis x_n bzw. ε_1 bis ε_n bekannt), kann man mit Hilfe der gemessenen Extinktionen die Verhältnisse der Extinktionskoeffizienten (V_1 bis V_n) berechnen.

Aus dem Spektrum einer angequollenen Probe unbekannter Zusammensetzung erhält man ein Gleichungssystem, das dem von (15) analog ist. Dieses System bezieht man ebenfalls auf die Bande der 2. Komponente, wobei sich folgende Verhältnisse ergeben.

$$\frac{E'_1}{E'_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \cdot \frac{x'_1}{x'_2} \tag{17a}$$

$$\frac{E'_2}{E'_2} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_2} \cdot \frac{x'_2}{x'_2} \tag{17b}$$

$$\vdots$$

$$\frac{E'_i}{E'_2} = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_2} \cdot \frac{x'_i}{x'_2} \tag{17c}$$

$$\vdots$$

$$\frac{E'_n}{E'_2} = \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_2} \cdot \frac{x'_n}{x'_2} . \tag{17d}$$

Die in diesem System auftretenden Verhältnisse der Extinktionskoeffizienten werden durch die bekannten Ausdrücke V_i der Gln. (16) ersetzt.

Werden beide Proben auf die gleiche Bande bezogen, dann kann direkt substituiert werden. Muß man aber aus irgendeinem Grunde auf verschiedene Banden beziehen, dann wird ein entsprechender Quotient der V-Werte für die Rechnung benutzt. Wird z.B. die unbekannte Probe auf die Bande 4 statt auf die Bande 2 bezogen, dann entspricht der Wert

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_4} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \cdot \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_4} = \frac{V_1}{V_4} . \tag{17e}$$

Nach dieser Substitution multipliziert man beide Seiten von (17) mit $\frac{x_2'}{V_i}$. Damit geht (17) über in:

$$\frac{x_2'}{E_2'} \cdot \frac{E_1'}{V_1} = x_1' \tag{18a}$$

$$\frac{x_2'}{E_2'} \cdot \frac{E_2'}{V_2} = x_2' \tag{18b}$$

$$\vdots$$

$$\frac{x_2'}{E_2'} \cdot \frac{E_i'}{V_i} = x_i' \tag{18c}$$

$$\vdots$$

$$\frac{x_2'}{E_2'} \cdot \frac{E_n'}{V_n} = x_n' . \tag{18d}$$

Addiert man die Gln. (18), dann ergibt sich:

$$\frac{x_2'}{E_2'} \cdot \left(\frac{E_1'}{V_1} + \frac{E_2'}{V_2} + \cdots + \frac{E_i'}{V_i} + \cdots + \frac{E_n'}{V_n} \right) = x_1' + x_2' + \cdots + x_i' + \cdots + x_n' . \tag{19}$$

In diesem Ausdruck können nun die Extinktionen E_2 bis E_n aus dem Spektrum ermittelt werden, während die Größen V_1 bis V_n bereits früher berechnet wurden. Da die Summe aller Molenbrüche gleich 1 ist, kann man nach (19) die Größe x_2 und damit über (18) auch alle anderen Molenbrüche berechnen. Für eine beliebige Komponente ergibt sich dann folgende Lösung:

$$x_i' = \frac{\frac{E_i'}{V_i}}{\frac{E_1'}{V_1} + \frac{E_2'}{V_2} + \cdots + \frac{E_i'}{V_i} + \cdots + \frac{E_n'}{V_n}} . \tag{20}$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen kann man z.B. auch Polybutadiene quantitativ analysieren, die in Abhängigkeit vom Polymerisations- und Vernetzungsgrad in Schwefelkohlenstoff praktisch unlöslich sind[13]. Das Verfahren arbeitet nach den bisherigen Erfahrungen schnell und sicher und kann — wie eben abgeleitet wurde — für die Bestimmung beliebig hoher Systeme eingesetzt werden.

Fehlerbetrachtung. Die Fehlbetrachtung soll an einem einfachen System durchgeführt werden, da in diesem Fall die Ergebnisse am leichtesten überblickt werden können.

Werden z.B. nach (20) die Größen x_1 und x_2 ermittelt, dann ergeben sich die maximalen Fehler aus dem totalen Differential dieser Beziehung. Die entsprechenden Ausdrücke für die relativen Fehler setzen sich aus 2 Anteilen zusammen.

a) Dem Fehler im Spektrum der unbekannten Probe (dE_1' und dE_2')

b) Dem Fehler im Eichspektrum (dV_1 und dV_2)

Für den Fall a) ergibt sich als Bedingung für das Fehlerminimum

$$E_1' \gg 1 \ \underline{und} \ E_2' \gg 1 .$$

(Das heißt beide Banden sollen möglichst groß sein.)

Der aus dem Eichspektrum übernommene Fehler erreicht ein Minimum bei

$$dV_1 \ll 1. \tag{21a}$$

[$dV_2 = 0$, da nach (16b) $V_2 = 1$.] Für dV_1 ergeben sich nach (16a) 2 Beziehungen:

$$\frac{dV_1}{V_1} = \frac{dE_1}{E_1} - \frac{dE_2}{E_2} + \frac{dx_2}{x_2} - \frac{dx_1}{x_1} \tag{21b}$$

und

$$\frac{dV_1}{V_1} = \frac{d\varepsilon_1}{\varepsilon_1} - \frac{d\varepsilon_2}{\varepsilon_2}. \tag{21c}$$

(21a) wird durch (21b) erfüllt, wenn E_1, E_2, x_1 und x_2 so groß wie möglich gehalten werden, d.h. wenn man für die Eichung eine Mischung von etwa gleicher Zusammensetzung benutzt.

Die Beziehung (21c) gibt den Fehler an, der durch die Abhängigkeit der ε-Werte vom Verdünnungsgrad verursacht wird. Wie aus dem Ansatz (13a) zu entnehmen ist, sollten bei hohen Konzentrationen die Verhältnisse der Extinktionskoeffizienten zwar weitgehend aber nicht völlig konstant sein. Wie früher bereits mitgeteilt wurde[13], wird die Bedingung von einer Reihe von Systemen recht gut erfüllt, während bei anderen Mischungsreihen erhebliche Abweichungen auftreten können. Diese durch (21c) erfaßten Fehler lassen sich aber weitgehend vermeiden, wenn die Eichprobe etwa die gleiche quantitative Zusammensetzung wie das zu untersuchende Muster besitzt.

3. Analytische Simultanbestimmung unlöslicher Proben bei fehlenden Extinktionskoeffizienten

Die Untersuchungen unlöslicher Systeme werden erschwert, wenn weder die Extinktionskoeffizienten noch irgendein Muster analoger Zusammensetzung bekannt ist. Spektroskopiert man eine solche aus 2 Komponenten bestehende Mischung, dann ergibt sich aus dem Spektrum für die nach dem modifizierten Basislinien-Verfahren ausgewerteten Extinktionen folgendes Gleichungssystem:

$$E_1 = \varepsilon_1 \cdot x_1 \cdot c \cdot d \tag{22a}$$

$$E_2 = \varepsilon_2 \cdot x_2 \cdot c \cdot d. \tag{22b}$$

Liegt nun eine 2. Mischung gleicher qualitativer aber verschiedener quantitativer Zusammensetzung vor, dann erhält man aus diesem Spektrum

$$E_1' = \varepsilon_1 \cdot x_1' \cdot c' \cdot d' \tag{23a}$$

$$E_2' = \varepsilon_2 \cdot x_2' \cdot c' \cdot d'. \tag{23b}$$

Aus diesen 2 Spektren können die gesuchten Größen noch nicht berechnet werden, da trotz der folgenden beiden Beziehungen

$$x_1 + x_2 = 1 \tag{24a}$$

$$x_1' + x_2' = 1 \tag{24b}$$

die Zahl der Unbekannten zu groß ist. Eine quantitative Auswertung ist aber möglich, sobald die beiden Proben in einem bekannten Verhältnis gemischt werden können. Der Mischungsvorgang, an den keine weiteren Bedingungen geknüpft sind, kann in einem beliebigen Lösungsmittel erfolgen. Nach erneutem Anquellen erhält man für die entstandene Linearkombination folgendes Spektrum

$$E_1'' = \varepsilon_1 \cdot (m \cdot x_1 + p \cdot x_1') \cdot c'' \cdot d'' \tag{25a}$$

$$E_2'' = \varepsilon_2 \cdot (m \cdot x_2 + p \cdot x_2') \cdot c'' \cdot d'', \tag{25b}$$

wobei: m = Anteil der Probe 1
p = Anteil der Probe 2 ist.

Aus den 3 Spektren ergeben sich durch Division folgende Bandenverhältnisse:

$$\frac{E_1}{E_2} = A = V \cdot \frac{x_1}{x_2} \tag{26}$$

$$\frac{E_1'}{E_2'} = A' = V \cdot \frac{x_1'}{x_2'} \tag{27}$$

$$\frac{E_1''}{E_2''} = A'' = V \cdot \frac{m \cdot x_1 + p \cdot x_1'}{m \cdot x_2 + p \cdot x_2'}, \tag{28}$$

wobei

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = V \text{ ist.} \tag{29a}$$

Da weiterhin gilt:

$$m + p = 1, \tag{29b}$$

gehen unter Berücksichtigung von (24) die Gln. (26—28) über in

$$A = V \cdot \frac{x_1}{1 - x_1} \tag{30}$$

$$A' = V \cdot \frac{x_1'}{1 - x_1'} \tag{31}$$

$$A'' = V \cdot \frac{m \cdot x_1 + (1 - m)\, x_1'}{m \cdot (1 - x_1) + (1 - m) \cdot (1 - x_1')} \tag{32}$$

In diesen 3 Gleichungen treten nur noch die Größen x_1, x_1' und das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten V als Unbekannte auf. Für diese 3 Größen erhält man nach einigen Umstellungen folgende Lösungen:

$$x_1 = \frac{A}{V + A} \tag{33}$$

$$x_1' = \frac{A'}{V + A'} \tag{34}$$

und

$$V = -\frac{A \cdot (A'' - A') - m \cdot A'' (A - A')}{A'' - A' - m (A - A')}. \tag{35}$$

Das vorliegende Problem kann also für den Fall, daß 2 Komponenten in Mischungen vorliegen, gelöst werden. Dagegen lassen sich höhere Systeme nach diesem Verfahren praktisch nicht mehr berechnen, da die entstehenden Gleichungssysteme zu kompliziert sind.

Sind die zur Analyse gelangenden Muster durch weitere Substanzen verunreinigt, dann kann man die Methode ebenfalls anwenden, solange die Kombinationsfaktoren m bzw. p bestimmt werden können.

Die Fehlerrechnung liefert im letzten Fall nur schwer deutbare Ergebnisse, da die einzelnen Abweichungen gegenläufige Wirkung besitzen.

Das Mischungsverhältnis m erreicht seinen günstigsten Wert bei $m = 0{,}5$ (d.h. Mischung 1:1). Die beiden Bandenverhältnisse A und A' werden zwar am genauesten bestimmt, wenn beide Komponenten die gleiche Extinktion verursachen, in diesem Fall gehen jedoch in (35) Zähler und Nenner gegen 0. Unterscheiden sich dagegen die Größen A und A' zu stark, dann sind nach Gl. (21c) größere Abweichungen zu erwarten. Die sichersten Werte sollte man demnach erhalten, wenn die Komponente 1 in den beiden Ausgangssubstanzen zu etwa 20% bzw. 80% enthalten ist, und die Mischung ein Verhältnis von 1:1 aufweist.

4. Quantitative Untersuchungen an binären Gemischen

Zur experimentellen Überprüfung der abgeleiteten Beziehungen wurden o- und m-Xylol sowie m- und p-Diäthylbenzol in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die so erhaltenen Proben unverdünnt zwischen 2 NaCl-Platten spektroskopiert. Die Messungen wurden mit dem Zeiss'schen Infrarotspektrographen UR 10 durchgeführt (NaCl-Prisma, spektrale Spaltbreite 3 cm^{-1}).

a) Xylol

Die Auswertung der Spektren von 5 Mischungen ergab nach dem modifizierten Basislinien-Verfahren folgende Extinktionswerte (o = ortho; m = meta):

Mischung	% o	% m	E_o	E_m
1	29,1	70,9	0,3245	0,4613
2	38,5	61,5	0,3415	0,3328
3	49,8	50,2	0,3821	0,2363
4	60,7	39,3	0,4537	0,1784
5	67,3	32,7	0,4142	0,1266

(Bei den beiden Xylolen wurden folgende Absorptionsbanden ausgewertet: o-Xylol: 741 cm^{-1}; m-Xylol: 768 cm^{-1}).

Bei Anwendung der Beziehung (15—20) benutzt man aus Gründen der Fehlerrechnung als Ausgangspunkt eine Mischung von etwa äquivalenter Zusammensetzung. Setzt man also Lösung 3 als bekannt voraus, dann erhält man für die Werte der Gl. (16a) und (16b) (bekannte Mischung):

$$V_1 = \frac{E_m}{x_m} \cdot \frac{x_0}{E_0} = 0{,}6131 \tag{36a}$$

und

$$V_2 = \frac{E_0}{x_0} \cdot \frac{x_0}{E_0} = 1 \text{ (festgelegt)}. \tag{36b}$$

Mit Hilfe dieser beiden V-Werte können dann nach der Gl. (20) alle übrigen Gemische quantitativ analysiert werden.

So ergibt sich z. B. für die Lösung 5 (angedeutet durch oberen Index 5):

$$x_0^5 = \frac{\frac{E_0^5}{V_2}}{\frac{E_m^5}{V_1} + \frac{E_0^5}{V_2}} = 0{,}667 \tag{36c}$$

und

$$x_m^5 = \frac{\frac{E_m^5}{V_1}}{\frac{E_m^5}{V_1} + \frac{E_0^5}{V_2}} = 0{,}333\,. \tag{36d}$$

Die übrigen Lösungen werden analog berechnet.

Man erhält:

Mischung	Soll		Ist		Δ%
	% o	% m	% o	% m	
1	29,1	70,9	30,1	69,9	1,0
2	38,5	61,5	38,6	61,4	0,1
4	60,7	39,3	60,9	39,1	0,2
5	67,3	32,7	66,7	33,3	0,6

Wie schon aus der Fehlerrechnung zu ersehen war, liefert das Verfahren die besten Ergebnisse bei Mischungen, die sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig von der Ausgangssubstanz unterscheiden. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, dann können größere Abweichungen auftreten, sobald das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten V_1 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung einen Gang aufweist. Für den Fall, daß keine der 5 Mischungen bekannt ist, müssen die Zusammensetzungen nach den von (22) bis (35) abgeleiteten Beziehungen berechnet werden. Benutzt man die Lösungen 1 und 5 als Ausgangspunkte und die Mischung 3 als Linearkombination der beiden, dann ergibt sich für den Anteil der Lösung 5 in Mischung 3:

$$m = 0{,}5419\,.$$

Berechnet nach:

$$m \cdot x_0^5 + (1-m)\, x_0^1 = x_0^3 \text{ (unterer Index = ortho, oberer Index = Nummer der Lösung).} \tag{37a}$$

Bezeichnet man nun für die Gleichungen die Indices wie folgt

$$A = \frac{E_0^5}{E_m^5} = 3{,}2706 \tag{37b}$$

$$A' = \frac{E_0^1}{E_m^1} = 0{,}7035 \tag{37c}$$

$$A'' = \frac{E_0^3}{E_m^3} = 1{,}6168 \tag{37d}$$

dann erhält man für die restlichen Größen:

$$A \cdot A' = 2{,}3010 \qquad m \cdot (A - A') = 1{,}3910$$
$$A \cdot A'' = 5{,}2877 \qquad m \cdot A'' \cdot (A - A') = 2{,}2490$$
$$A - A' = 2{,}5670$$

Damit ergibt sich nach Gl. (35) für V

$$V = 1{,}5442 .$$

Mit diesem Koeffizientenverhältnis ergeben sich für alle 5 Mischungen folgende Werte:

Mischung	Soll		Ist		Δ%
	% o	% m	% o	% m	
1	29,1	70,9	31,3	68,7	2,2
2	38,5	61,5	39,9	60,1	1,4
3	49,8	50,2	51,1	48,9	1,3
4	60,7	39,3	62,2	37,8	1,5
5	67,3	32,7	67,9	32,1	0,6

Benutzt man dagegen die Lösungen 2 und 4 als Ausgangspunkte und Mischung 3 als Linearkombination, dann ergeben sich größere Fehler, da sich in diesem Fall die beiden Ausgangslösungen nur um 20% unterscheiden.

b) Diäthylbenzol

Die Auswertung der Spektren von 4 Mischungen ergab folgende Extinktionswerte[13] (m = meta, p = para):

Mischung	% m	% p	E_m	E_p
1	80,4	19,6	0,3842	0,2232
2	59,7	40,3	0,2979	0,4645
3	39,1	60,9	0,1986	0,7061
4	19,5	80,5	0,0931	0,8631

(Bei den Diäthylbenzolen wurden folgende Absorptionsbanden ausgewertet: m-Diäthylbenzol: 798 cm^{-1}; p-Diäthylbenzol: 830 cm^{-1}.)

Ist von diesen 4 Lösungen z. B. die 2. Mischung in ihrer Zusammensetzung bekannt, dann kann man nach den Gl. (16a) und (16b) folgende Größen berechnen:

$$\frac{E_p}{x_p} \cdot \frac{x_p}{E_p} = 1 \text{ (festgelegt)} \qquad (38a)$$

$$\frac{E_m}{x_m} \cdot \frac{x_p}{E_p} = 0{,}4329 . \qquad (38b)$$

Mit diesen beiden Werten ergeben sich für die übrigen Lösungen folgende prozentualen Gehalte:

Mischung	Soll		Ist		Δ%
	% m	% p	% m	% p	
1	80,4	19,6	79,9	20,1	0,5
3	39,1	60,9	39,4	60,6	0,3
4	19,5	80,5	19,9	80,1	0,4

Ist keine der 4 Mischungen bekannt, dann kombiniert man zweckmäßigerweise die 1. mit der 4. Lösung und benutzt die 2. (oder 3.) Mischung als Linearkombination. Hierbei ergeben sich folgende Werte:

	Als Linearkombination wurde benutzt	
	Mischung 2	Mischung 3
A	1,7213	1,7213
A'	0,1079	0,1079
A''	0,6413	0,2813
m	0,6612	0,3207
$A \cdot A'$	0,1857	0,1857
$A \cdot A''$	1,1039	0,4841
$A-A'$	1,6135	1,6135
$m(A-A')$	1,0668	0,5175
$m \cdot A''(A-A')$	0,6842	0,1455
V	0,4390	0,4445

Mit diesen beiden Werten für V berechnen sich für die 4 Lösungen folgende Zusammensetzungen:

Mischung	Soll % m	$V = 0{,}4390$		$V = 0{,}4445$	
		Ist % m	% Δ	Ist % m	% Δ
1	80,3	79,7	−0,6	79,5	−0,8
2	59,7	59,4	−0,3	59,1	−0,6
3	39,1	39,1	0,0	38,8	−0,3
4	19,5	19,7	+0,2	19,5	0,0

Die in beiden Beispielen auftretenden Fehler müssen auf systematische Abweichungen der Extinktionskoeffizienten zurückgeführt werden. Aus den Mischungsdaten lassen sich für die Verhältnisse dieser Koeffizienten folgende Werte berechnen.

Mischung	% o-Xylol	$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_0}$	% p-Diäthylbenzol	$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_p}$
1	29,1	0,583	19,6	0,420
2	38,5	0,610	40,3	0,433
3	49,8	0,613	60,9	0,438
4	60,7	0,608	80,5	0,445
5	67,3	0,628		

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, liegt bei den beiden disubstituierten Aromaten eine weitgehende Konstanz der Verhältnisse vor. In diesen Fällen können derartige Untersuchungen mit gutem Erfolg vorgenommen werden. Bei größeren Abweichungen muß man dagegen mit erheblichen Fehlern rechnen.

Zusammenfassung

Bei der bisher üblichen infrarotspektroskopischen Simultanbestimmung von Gemischen wird vorausgesetzt, daß die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Komponenten bekannt sind und die Proben in einem

optisch leeren Lösungsmittel gelöst werden können. Es werden 3 Verfahren beschrieben, mit deren Hilfe Simultanbestimmungen auch dann ausgeführt werden können, wenn diese beiden Bedingungen nicht erfüllt sind.

1. Sind die Extinktionskoeffizienten der in einer Probe vorhandenen Komponenten nicht bekannt, dann wird eine analoge Anzahl von Versuchsproben gleicher qualitativer aber verschiedener quantitativer Zusammensetzung vermessen, fiktive Extinktionskoeffizienten ermittelt und aus diesen mit Hilfe der Determinantenrechnung die wahren Extinktionskoeffizienten sowie die molaren Zusammensetzungen der eingesetzten Proben berechnet.

2. Sind die zu untersuchenden Proben in einem optisch leeren Lösungsmittel nicht löslich, dann werden sie im angequollenen Zustand untersucht. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe von Bandenverhältnissen, die an Proben bekannter Zusammensetzung geeicht werden.

3. Sind die Extinktionskoeffizienten der in einer unlöslichen Probe vorhandenen Komponenten unbekannt, dann ist eine analytische Trennung dennoch möglich, wenn die Probe mit einer zweiten, ebenfalls unbekannten Gegenprobe über irgendein beliebiges Lösungsmittel gemischt werden kann.

Die Arbeit wurde im Untersuchungslaboratorium des VEB Chemische Werke Buna (Schkopau Kr. Merseburg) durchgeführt. Für das Interesse und die Unterstützung der Arbeit sei an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Nelles sowie den Herren Dr. A. Grimm und Dr. W. Luchsinger bestens gedankt.

Literatur

[1] Binder, J.L.: Analyt. Chemistry **26**, 1877 (1954); vgl. diese Z. **150**, 123 (1956). — [2] Binder, J. L., u. H. C. Ransaw: Analyt. Chemistry **29**, 503 (1957); vgl. diese Z. **160**, 73 (1958). — [3] Fuchs, W., u. H. Pietsch: Erdöl u. Kohle **7**, 631 (1954); vgl. diese Z. **147**, 379 (1955). — [4] Hampton, R. R.: Analyt. Chemistry **21**, 923 (1949); vgl. diese Z. **131**, 124 (1950). — [5] Kimmer, W.: Jenaer Rundschau **5**, 166 (1960). — [6] Kimmer, W., u. E. O. Schmalz: diese Z. **170**, 132 (1959). —Rubber Chem. Techn. **33**, 639 (1960). — [7] Kimmer, W., u. E. O. Schmalz: Vortrag auf der Tagung der deutschen Kautschukgesellschaft in West-Berlin (4.—8. X. 1960); Kautschuk und Gummi in Druck. — [8] Kobeko, P. P., u. E. K. Mosskwina: Kautschuk u. Gummi **1**, 71 (1948); J. angew. Chem. (USSR) **19**, 1143 (1946). — [9] Lee, T. S., I. M. Kolthoff u. M. A. Mairs: J. Polymer Sci. **3**, 66 (1948). — [10] Pirlot, G.: Bull. Soc. chim. Belgique **58**, 28 (1949). — [11] Proske, G. E.: Kautschuk u. Gummi **1**, 245 (1948). — [12] Richardson, W. S., u. A. Sacher: J. Polymer Sci. **10**, 353 (1953). — [13] Schmalz, E. O., u. W. Kimmer: diese Z. **181**, 229 (1961).

Dr. E. O. Schmalz,
VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels", Premnitz, Kr. Rathenow

Institut für organische, analytische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Palacký-Universität Olomouc (Tschechoslowakei)

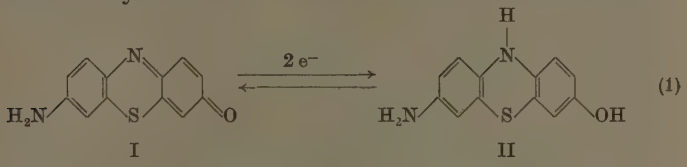
Thionolin als analytisches Reagens

Von

E. Ružička und M. Kotouček

(Eingegangen am 19. Mai 1961)

Thionolin [7-Aminophenthiazon-(2)] (I) bildet ähnlich wie die übrigen Phenthiazone mit Leukothionolin [2-Hydroxy-7-amino-phenthiazin] (II) ein reversibles System:

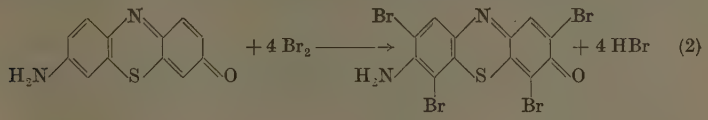


I II (1)

Die Redoxpotentiale dieses Systems wurden potentiometrisch durch Oxydation des Leukothionolins mit $K_2Cr_2O_7$ bei einer Temperatur von 40°C im p_H-Bereich 0,66—8,11 bestimmt. Sie liegen in den Grenzen 0,542—0,087 V.

Die rotvioletten Lösungen des Thionolins in salzsaurem Medium können mit den Ionen Sn^{2+}, Ti^{3+}, Cr^{2+}, V^{2+}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ und I^- zu farblosem Leukothionolin reduziert werden. Die Reaktionen mit Sn^{2+}, Ti^{3+} und Cr^{2+} verlaufen quantitativ und sind zur Bestimmung dieser Ionen geeignet.

In äthanolischem Medium wird Thionolin durch Chlor- oder Bromwasser leicht unter Bildung von gelbbräunlichen oder braunen Produkten halogeniert. Diese Halogenierung wurde potentiometrisch verfolgt; es konnte festgestellt werden, daß sie quantitativ nach folgendem Schema verläuft:



(2)

In konzentriert salzsaurer Lösung bewirken ClO_3^-, BrO_3^- und JO_3^- eine Farbänderung der Thionolinlösung von Rotviolett nach Gelblich. BrO_3^- reagiert in dieser Weise auch in schwach saurem Medium, wodurch ein selektiver Bromatnachweis möglich wird.

Reagentien und Apparaturen

Thionolin wurde aus Thionin[1] hergestellt. Die Analyse ergab 11,74% N, 13,68% S [für $C_{12}H_2ON_2S$ (228, 26) berechnet 12,23% N, 14,05% S].

Zu den Versuchen diente als Stammlösung eine äthanolische 10^{-3} m Thionolinlösung (57,06 mg der Verbindung in 96%igem Äthanol zu einem Volumen von 250 ml gelöst).

Die Lösungen der zu prüfenden Ionen waren im allgemeinen 0,1 n Lösungen der chem. reinen Salze in dest. Wasser.

0,1 n Zinn(II)-chloridlösung. 0,06 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (p. a.) wurden in 50 ml konz. Salzsäure gelöst, die Lösung wurde mit Wasser auf 250 ml ergänzt; der Gehalt der Lösung wurde durch potentiometrische Titration mit 10^{-3} n $K_2Cr_2O_7$-Lösung festgestellt[2]. 1 ml der Lösung enthielt 0,116 mg Sn^{2+}.

0,1 n Titan(III)-chloridlösung wurde durch Verdünnung von 0,4 ml 10%iger $TiCl_3$-Lösung (p. a.) in 2 n Salzsäure auf 250 ml gewonnen. Die Gehaltsbestimmung geschah potentiometrisch wie oben. 1 ml enthielt 0,0632 mg Ti^{3+}.

0,1 n Chrom(II)-chloridlösung wurde aus einer Lösung von 0,08 g $CrCl_3$ in 4 n Salzsäure im Jones-Reduktor gewonnen. 1 ml Lösung enthielt 0,0936 mg Cr^{2+} (durch potentiometrische Titration mit 10^{-3} n $K_2Cr_2O_7$-Lösung festgestellt).

Die Lösung von Leukothionolin wurde erhalten, indem man 0,05703 g Thionolin in 250 ml konz. Essigsäure löste, die Lösung mit Zinkpulver in CO_2-Atmosphäre reduzierte und mit dest. Wasser auf 250 ml ergänzte.

Sämtliche angeführten Lösungen wurden in CO_2-Atmosphäre aufbewahrt.

Das zur Bromierung dienende *Bromwasser* enthielt in 1 ml 0,7266 mg Br. Zur Chlorierung wurde *Chlorwasser* mit einem Gehalt von 0,511 mg Cl/ml benutzt.

Die potentiometrischen Titrationen erfolgten in CO_2-Atmosphäre mit dem Potentiometer „Ionoscop" (Laboratoriumsapparate, VE-Betrieb) unter Benützung einer glänzenden Platinelektrode als Indicatorelektrode und der gesätt. Kalomelelektrode als Vergleichselektrode.

Nachweisreaktionen mit Thionolin

Die Reaktionen wurden mit einer 10^{-4} m Lösung von Thionolin in 96%igem Äthanol und 0,1 n wäßrigen Lösungen der zu prüfenden Ionen ausgeführt, denen gegebenenfalls Säuren oder Lauge bis zu den gewünschten Konzentrationen zugesetzt wurden. Beobachtet wurden die Farbänderungen der Lösungen, gegebenenfalls auch Niederschlagsbildungen.

Zur Feststellung der *Reaktionsempfindlichkeit* (p_D) im *Reagensglas* versetzte man 1 ml der stufenweise verdünnten Lösungen mit 1 ml Salzsäure bzw. 1 ml Natronlauge und fügte 0,3 ml der äthanolischen 10^{-4} m Reagenslösung zu. Auf *Filterpapier* (Schl. & Sch. Nr. 589[2]) wurde so gearbeitet, daß zu 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung 1 Tr. 10^{-3} m Thionolinlösung und 1 Tr. Salzsäure gegeben wurden.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die festgestellten Reaktionen ermöglichen unter anderem selektive Nachweise für Zinn(II) und Bromat.

Um *Zinn(II)* neben den Ionen Cr^{2+}, Ti^{3+}, V^{2+} und Fe^{2+} nachzuweisen, macht man die Lösung 2 n NaOH-alkalisch und filtriert die entstandenen Niederschläge der Metallhydroxide ab. Das Filtrat wird mit Thionolinlösung versetzt. Tritt Entfärbung ein, so beweist dies die Anwesenheit von

Zinn(II), vorausgesetzt, daß die Lösung frei ist von störenden Anionen und von Oxydationsmitteln aller Art.

Der selektive Nachweis von *Bromat* beruht darauf, daß Thionolin mit Bromat bereits in 0,5 n Salzsäure (oder in 0,5 n Schwefelsäure) reagiert,

Tabelle 1

Untersuchte Ionen	Medium	Verfärbung nach:	Reaktionsempfindlichkeit pD	
			Reagensglas	Filterpapier
J^-	5 n Salzsäure	farblos	3,4	—
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	5 n Salzsäure	farblos	—	—
ClO_3^-	5 n Salzsäure	gelbgrün	3,0	—
JO_3^-	5 n Salzsäure	gelb	4,1	—
MnO_4^-	2 n Schwefelsäure	farblos	4,4	—
Sn^{2+}	2 n Salzsäure	farblos	4,6	5,0
Ti^{3+}	2 n Salzsäure	farblos	4,6	5,1
Cr^{2+}	2 n Salzsäure	farblos	5,3	5,6
V^{2+}	1 n Salzsäure	farblos	—	—
$S_2O_3^{2-}$	1 n Salzsäure	farblos	4,6	4,0
BrO_3^-	0,5 n Salzsäure	gelb	5,4	—
S^{2-}	0,5 n Salzsäure	farblos	5,0*	4,6*
Cl_2	neutral	gelbbraun oder farblos	4,6	—
Br_2	neutral	bräunlich oder Niederschlag	5,8	—
$[Sn(OH)_3]^-$	1 n Natronlauge	farblos	2,8	—
Cr^{2+}	2 n Natronlauge	farblos	—	—
S^{2-}	1 n Natronlauge	farblos	3,0	—
ClO^-	1 n Natronlauge	farblos	—	—
OsO_4	schwach basisch	blau	—	—
Ru^{3+}	schwach basisch	blau	—	—

* In 2 n Salzsäure.

während zur Reaktion mit Chlorat oder Jodat erst viel höhere Konzentrationen an Salz- oder Schwefelsäure notwendig sind. (In 2 n Schwefelsäure tritt mit ClO_3^- oder JO_3^- noch keine Farbänderung ein.) Enthält die zu untersuchende Lösung auch freies Chlor oder Brom, so fügt man der neutralen Probe tropfenweise Thionolinlösung so lange zu wie Entfärbung oder Gelbfärbung eintritt. Dann setzt man auf einmal weitere 0,3 ml Thionolinlösung zu, säuert mit Salz- oder Schwefelsäure derart an, daß die Endlösung 0,5 n Säure entspricht und beobachtet die Farbänderung. Etwa vorhandenes freies Jod wird vor der Prüfung durch Ausschütteln mit Chloroform entfernt. Die Empfindlichkeit des Bromatnachweises wird dadurch allerdings auf den zehnten Teil ihres normalen Betrages herabgesetzt.

Potentiometrische Bestimmung von Zinn(II), Titan(III) und Chrom(II)

Die Titrationen erfolgten in inerter CO_2-Atmosphäre. Man versetzte gemessene Volumina der Metallsalzlösungen von bekanntem Gehalt bei Sn^{2+} mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure, bei Ti^{3+} und Cr^{2+} mit dem gleichen Volumen 4 n Salzsäure. Als Maßflüssigkeit diente 10^{-3} m Thionolinlösung in 96%igem Äthanol. Die Potentiale stabilisierten sich nur bei erhöhter Temperatur in einer brauchbaren Zeit. Für Sn^{2+} brauchte die Potentialeinstellung bei 60—65° C 1—2 min, bei Ti^{3+} stellten sich die Potentiale bei 50° C anfangs augenblicklich, in der Umgebung des Äquivalenzpunktes innerhalb etwa 1 min ein, für Cr^{2+} mußte bei einer Temperatur von 50—55° C etwa 30 sec zur Stabilisierung des Potentials gewartet werden. Die Äquivalenzpunkte lagen für Sn^{2+} bei 117 mV, für Ti^{3+} bei 124 mV, für Cr^{2+} bei 115 mV; die Richtlinien der Tangenten im Äquivalenzpunkt entsprachen für Sn^{2+} 270 mV/ml, für Ti^{3+} 980 mV/ml, für Cr^{2+} 1440 mV/ml (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode). 1 ml 10^{-3} m Thionolinlösung entspricht 0,118 mg Sn^{2+}, 0,0958 mg Ti^{3+} bzw. 0,104 mg Cr^{2+}.

Die Titrationen werden durch Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} und Al^{3+} nicht beeinträchtigt, dagegen stören V^{2+} und Fe^{2+} und bei der Bestimmung von Sn^{2+} und Cr^{2+} stört auch Sb^{3+}. Einige Titrationsergebnisse sind in Tab. 2 angeführt.

Tabelle 2

Ionen	Vorhanden mg	Gefunden mg	Fehler	
			mg	%
Sn^{2+}	0,5760	0,580	0,004	0,69
	0,805	0,816	0,011	0,13
	1,152	1,165	0,013	0,11
Ti^{3+}	0,316	0,319	0,003	0,94
	0,632	0,630	−0,002	−0,31
	0,948	0,944	−0,004	−0,42
Cr^{2+}	0,468	0,462	−0,006	−1,28
	0,936	0,941	0,005	0,53
	1,404	1,408	0,004	0,03

Potentiometrische Verfolgung der Halogenierung des Thionolins

Zu den Messungen legte man ein bestimmtes Volumen von 10^{-3} m Thionolinlösung vor und titrierte bei 30° C mit Brom- oder Chlorwasser bekannter Konzentration potentiometrisch. Das Potential stabilisierte sich innerhalb von 1—2 min. Der Äquivalenzpunkt ist bei der Bromierung 632 mV, bei der Chlorierung 520 mV, die Richtlinie der Tangente im Äquivalenzpunkt beträgt bei der Bromierung −1060 mV/ml, bei der Chlorierung −606 mV/ml (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode).

Bei der Bromierung bildet sich in der Nähe des Äquivalenzpunktes ein brauner Niederschlag; bei der Chlorierung entsteht eine braune Lösung, aus welcher erst nach etwa 24 Std ebenfalls ein bräunlicher Niederschlag ausfällt.

Die Ergebnisse der Thionolinbestimmung mit Brom- oder Chlorwasser zeigt Tab. 3. Der Berechnung der Thionolinmenge ist die Gl. (2) (S. 351) zugrunde gelegt.

Tabelle 3

Maßreagens	Thionolin		Fehler	
	vorgelegt mg	gefunden mg	mg	%
Br_2	2,281	2,249	0,031	1,35
	3,421	3,395	0,026	0,75
	4,562	4,551	0,011	0,21
Cl_2	2,281	2,254	0,027	1,18
	3,421	3,383	0,028	0,81
	4,562	4,547	0,015	0,32

Bestimmung des Redoxpotentials des Thionolins in Abhängigkeit vom p_H-Wert

Zur Feststellung des Redoxpotentials des Thionolins wurden je 10 ml Leukothionolinlösung mit einer 10^{-3} n $K_2Cr_2O_7$-Lösung bei einer Temperatur von 40° C in inerter Atmosphäre titriert. Die Leukothionolinlösungen wurden mit Salzsäure oder 2 n Natronlauge auf die gewünschten p_H-Werte eingestellt. Die p_H-Messungen erfolgten mit einem elektronischen p_H-Meter (Cambridge Instrument Co.). Tab. 4 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 4

p_H	E Volt	p_H	E Volt	p_H	E Volt
0,66	0,542	3,57	0,346	6,02	0,140
1,61	0,483	4,18	0,282	7,64	0,119
2,02	0,470	4,68	0,235	8,11	0,087
3,24	0,400	5,28	0,198		

Zusammenfassung

Das Redoxpotential des Thionolins ändert sich nach den durchgeführten Messungen bei einer Temperatur von 40° C, im p_H-Bereich 0,66—8,11 von 0,542—0,087 V (GKE). Thionolin kann zum selektiven Nachweis von BrO_3^- neben ClO_3^-, JO_3^- und den freien Halogenen dienen, (Empfindlichkeit $p_D = 5{,}4$), ebenso zum selektiven Nachweis von Sn^{2+} neben Cr^{2+}, Ti^{3+}, V^{2+} und Fe^{2+} ($p_D = 4{,}6$). Zinn(II), Titan(III) und Chrom(II) können mit Thionolinlösung potentiometrisch auch neben den Ionen Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+} titriert werden. Störend wirken V^{2+}, Fe^{2+} und bei den Bestimmungen von Sn^{2+} und Cr^{2+} stört auch Sb^{3+}.

Chlor- und Bromwasser überführen Thionolin in äthanolischem Medium leicht und quantitativ in tetrahalogenierte Produkte. Die Halogenierung kann potentiometrisch verfolgt werden.

Summary

According to the measurements performed the redox potential of thionoline changes at the temperature of 40° C in the p_H-range of 0,66 to 8,11 from 0,542 V to 0,087 V (SCE). Thionoline can be used for the selective detection of BrO_3^- in the presence of ClO_3^-, IO_3^- and the free halogens (sensitivity $p_D = 5{,}4$), as well as for the selective detection of Sn^{2+} in the presence of Cr^{2+}, Ti^{3+}, V^{2+} and Fe^{2+} ($p_D = 4{,}6$). Sn^{2+}, Ti^{3+} and Cr^{2+} can be titrated potentiometrically with thionoline solution in the presence of Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+} and Zn^{2+}. V^{2+} and Fe^{2+} interfere with this reaction. Sb^{3+} interferes with the determination of Sn^{2+} and Cr^{2+}.

Chlorine and bromine water in ethanolic solution convert the thionoline easily and quantitatively in tetrahalogenated products. The halogenation can be watched potentiometrically.

Literatur

[1] Bernthsen, A.: Liebigs Ann. Chem. **230**, 206 (1885). — [2] Tomíček, O.: Kvantitativní analysa, Zdravotnické nakladatelství, Praha 1958.

Doz. Dr. Eduard Ružička,
Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Olomouc, Lidická 8
(Tschechoslowakei)

Pharma-Abteilung der CIBA AG., Basel (Schweiz)

Wasserfreies Aluminiumchlorid in organischen Lösungsmitteln als neues Reagens zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen

(Vorläufige Mitteilung)

Von
A. Becker und A. Kathriner

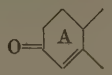
(Eingegangen am 24. Mai 1961)

Die Bedeutung des Aluminiumchlorids für Synthesen nach Friedel-Crafts ist bekannt. Da das Reagens mit vielen organischen Verbindungen Farbreaktionen ergibt, ist es eigentlich erstaunlich, daß bisher von dieser Tatsache noch kein praktischer Gebrauch in der analytischen Chemie gemacht worden ist*.

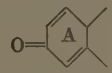
* Andere Metallhaloide, vor allem Antimontrichlorid, sind für analytische Bestimmungen schon vielfach herangezogen worden. Auf dem Gebiete der Steroid-

Bei der Bearbeitung quantitativer Bestimmungsmethoden auf dem Gebiete der Steroidhormone sind wir zuerst auf die Möglichkeit gestoßen, Aluminiumchlorid zur Erzeugung von Farbreaktionen einzusetzen. Wir haben dabei die Feststellung gemacht, daß diesen Färbungen eine hohe Spezifität in bezug auf die Struktur der zu untersuchenden Verbindungen eigen ist.

So erzeugen Δ^4-3-Ketosteroide (I), wie z.B. Testosteron, Progesteron, Cortison keine Farbreaktion, während $\Delta^{1,4}$-3-Ketosteroide (II) wie Prednison, Dexamethason, Δ^1-Dehydromethyltestosteron usw. intensive



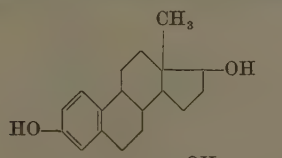
(I)



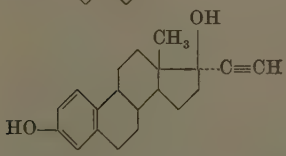
(II)

Färbungen ergeben. Abgesehen von den Doppelbindungen im Ring A zeigen sich vor allem die OH-Gruppen für die Farbbildung verantwortlich. Nach bisherigen Feststellungen sind OH-Gruppen in 3- und 11-Stellung besonders wirksam. Ist der Ring A aromatisch, wird die Reaktion ebenfalls begünstigt. So tritt beim Oestradiol(III) zusätzlich zur Färbung noch eine intensive Fluorescenz auf.

Die intensivste Färbung erhält man beim Äthinyl-oestradiol (IV).



(III)



(IV)

Die Untersuchungen haben wir neben den Steroidhormonen auch auf andere Verbindungen ausgedehnt.

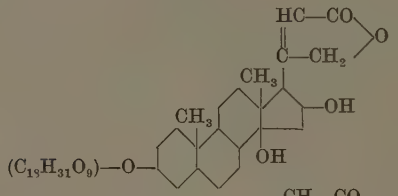
---

hormone wird schon seit längerer Zeit Antimontrichlorid als farbbildendes Reagens verwendet (Pincus-Reaktion)[4].

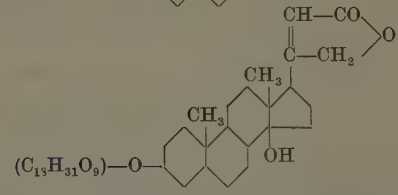
Eine photometrische Bestimmung von freiem Quercetin in Rutin mit Hilfe von $SbCl_3$ beschrieben Knütter u. Pohloudek-Fabini[2]. Bekannt ist auch die Carr-Price-Reaktion auf Vitamin A, die auch auf der Farbreaktion mit $SbCl_3$ basiert[5].

An Stelle von $SbCl_3$ wird in neuester Zeit für Vitamin A-Bestimmungen Antimonpentachlorid vorgeschlagen[1,3].

Besonders attraktiv erscheint die direkte Bestimmung von Gitoxin (V) neben Digitoxin (VI). Nur das erste wird rotviolett gefärbt. Es gibt unseres Wissens bisher keine Farbreaktion, die bei den Herzglucosiden eine solche Spezifität aufweist. Die Ausbildung einer stärkeren Färbung beruht offenbar auf der zusätzlichen OH-Gruppe in 16-Stellung beim Gitoxin.

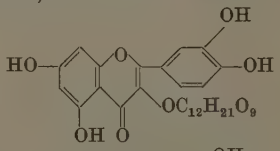


Gitoxin (V)

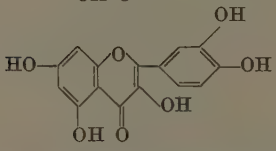


Digitoxin (VI)

Die Spezifität der $AlCl_3$-Reaktion zeigt sich auch beim Rutin (Vitamin P) (VII). Das Glucosid reagiert nicht mit $AlCl_3$, wohl aber das Aglykon Quercetin (VIII).



(VII)



(VIII)

Wie man bereits aus den wenigen Beispielen ersieht, lassen sich mit der Farbreaktion mit $AlCl_3$ einzelne Verbindungen in Gemischen spezifisch erfassen, was in vielen Fällen bisher nicht so einfach möglich war.

Als Lösungsmittel für diese Reaktionen eignen sich besonders nitrierte Paraffine. Wir haben meistens Nitromethan verwendet. In einzelnen Fällen sind auch Nitrobenzol, Oxalsäureester oder Chloressigsäureester nützlich.

Es gibt Fälle, in denen eine Verbindung nur in einem bestimmten Lösungsmittel reagiert. Diese Tatsache eröffnet für Trennungsmöglichkeiten interessante Aspekte.

Substanz	Reaktion mit Nitromethan	Intensität	Reaktion mit Nitrobenzol	Intensität
Testosteron	Keine Färbung	—	Keine Färbung	—
Progesteron	Keine Färbung	—	Keine Färbung	—
Testosteronpropionat	Keine Färbung	—	Keine Färbung	—
Cortison	Keine Färbung	—	Keine Färbung	—
Cortisonacetat	Keine Färbung	—	Keine Färbung	—
1-Dehydrocortison	Keine Färbung	—	Keine Färbung	—
Prednisolon	orange-rötlich	+	Keine Färbung	—
Prednisolon-TMA[1]	gelbstichig	—	Keine Färbung	—
Desoxycorticosteronacetat	Spur rosa	—	Keine Färbung	—
Desoxycorticosteron-TMA	Spur rosa	—	Keine Färbung	—
Desoxycorticosteron-glucosid	gelbstichig	—	Keine Färbung	—
Hydrocortison	gelb	+	Keine Färbung	—
Oestradioldipropionat	orange-rötlich	+	Spur braun-stichig	—
Oestradiolmonobenzoat	orange-rötlich	+	Keine Färbung	—
Oestradiol	orange-rot	++	Spur braun-stichig	—
Oestradiol	Bei Verwendung von Oxalsäurediäthylester anstelle von Nitromethan und Erhitzung auf 100° C tritt Gelbfärbung mit grüner Fluorescenz auf.			
Anhydrohydroxyprogesteron	orange-rot	++	braunstichig	+
Methylandrostendiol	rotbraun, grüne Fluorescenz	+++	rötlich-braun	++
Äthinyloestradiol	dunkel kirschrot	+++	dunkel kirschrot	+++
1-Dehydromethyltestosteron	gelbbraun	++	orange	++
Dexamethason	rotbraun	+++	Spur grünlich	—
Fluoxymesteron	gelbbraun	++	rotstichig	—
Aldosteron	gelbstichig	—	braunstichig	—
Rutin (Vitamin P)	farblos	—	grünstichig	—
Quercetin	braun	+++	braunstichig	—
Cholesterin**	rotbraun	++	gelborange	+
Gitoxin**	orange-rosa	—	rotviolett	+++
Digitoxin**	gelb	+	gelb	+

[1] TMA = Trimethylacetat.

Beurteilungen der Färbung. Negativer Farbtest —, Schwache Färbungen +, Mittlere Färbungen ++, Intensive Färbungen +++. Wenn nur Spuren einer Färbung auftreten, so wurde dies wohl vermerkt, der Farbtest aber als negativ (—) beurteilt. Man muß bedenken, daß solche Reaktionen von Spuren Verunreinigungen herrühren können.

Es wäre noch hinzuzufügen, daß bei der Aufnahme von Eichkurven sich leicht Bedingungen finden lassen, die die Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes ermöglichen.

Die Tabelle gibt Auskunft über die bisher untersuchten Verbindungen. Es wurden soweit als möglich überall die gleichen Bedingungen in bezug auf Menge an Versuchssubstanz, Menge an Reagens, Temperatur, Volumen und Zeitdauer eingehalten. Dies ermöglicht einen guten Vergleich.

Andere Verbindungsklassen sind in Untersuchung. In einer späteren Mitteilung werden wir über die diesbezüglichen Resultate berichten. Über einzelne, besonders typische Beispiele soll dann ausführlich referiert werden, und zwar besonders hinsichtlich quantitativer Bestimmungen und Trennungen.

Ausführung der Reaktionen. Je 1 mg Substanz wird in 5 ml Nitromethan, bzw. Nitrobenzol gelöst oder suspendiert und mit 2 ml Reagenslösung versetzt. Bei 20° C läßt man 5 min stehen und beurteilt dann die Färbung.

Bei den mit ** bezeichneten Substanzen (siehe Tabelle) werden nur 0,5 ml Reagenslösung zugefügt. Man erhitzt anschließend 30 sec in einem siedenden Wasserbad und verdünnt nach Abkühlung auf 20° C mit 10 ml Methylenchlorid.

Reagenslösung. 4 g $AlCl_3$ werden unter Kühlung in 10 ml Nitromethan bzw. Nitrobenzol gelöst.

Zusammenfassung

Wasserfreies Aluminiumchlorid reagiert in organischer Lösung (besonders nitrierte Kohlenwasserstoffe sind geeignet) mit vielen organischen Verbindungen unter Bildung von gefärbten Produkten. Besonders eingehend wurden die entsprechenden Reaktionen bei den Steroidhormonen untersucht, wo sich interessante spezifische Nachweismethoden ergeben. Es wird auf die Zusammenhänge zwischen Struktur der organischen Verbindung und Farbbildung hingewiesen.

Summary

Anhydrous aluminium chloride gives colour reactions with many organic compounds in organic solvents (especially in nitrohydrocarbons). Such reactions were studied principally with steroid hormones. Interesting specific methods for their detection resulted. Correlations between the structure of the organic compound and the colour reaction are indicated.

Für die Durchführung der Versuche und für Anregungen sind wir Herrn F. Ehinger zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Brüggemann, J., W. Kraus u. J. Tiews: Chem. Ber. 85, 315 (1952). — [2] Knütter, S., u. R. Pohloudek-Fabini: Vitamine und Hormone 8, 431 (1960); vgl. diese Z. 180, 74 (1961). — [3] Murata, T., u. J. Nagashima: J. Vitaminol.

(Kyoto) **6**, 158 (1960); vgl. diese Z. **180**, 49 (1961). — [4] Pincus, G.: Endocrinology (Springfield III) **32**, 176 (1943); Vgl. Zimmermann, W.: Chemische Bestimmungsmethoden von Steroidhormonen in Körperflüssigkeiten, Springer-Verlag 1955. — [5] USA-Pharmacopoea XIV, S. 785.

Dr. A. Becker, Dr. A. Kathriner, Pharma-Abteilung der Ciba A.-G., Basel (Schweiz)

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Universität Łódź (Polen)

Mercurimetrische Bestimmung von Schwefelverbindungen in Viscose

Von
Mieczysław Wroński

(Eingegangen am 29. Mai 1961)

Die als Zwischenprodukt bei der Kunstseideherstellung erzeugte Viscose stellt eine Lösung von Cellulosexanthogenat (Xanthat) in verdünnter Natronlauge dar; sie enthält immer gewisse Mengen von Sulfiden und Trithiocarbonaten. Andere Schwefelverbindungen treten dagegen nur in Spuren auf und können meist unberücksichtigt bleiben. Zur Bestimmung der Schwefelverbindungen in der Viscose stehen zwar zahlreiche Methoden zur Verfügung, jedoch haben die eingehenden Untersuchungen von Philipp[1–3] gezeigt, daß nur wenige davon richtige Ergebnisse liefern. Philipp empfiehlt für die Schwefelbestimmung in der Viscose und in dem gereinigten Xanthat die komplexometrische Titration mit Bariumchlorid nach vorheriger Bromoxydation oder die gasanalytische Bestimmung als Summe von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, die mit Säure freigesetzt werden. Die meisten anderen Methoden beanspruchen entweder erheblichen Arbeitsaufwand oder geben grundsätzlich falsche Werte.

In der vorliegenden Arbeit wird eine rasche und sehr einfache mercurimetrische Methode vorgeschlagen, die bei der Betriebskontrolle Anwendung finden kann. Die Bestimmung von Trithiocarbonaten und Cellulosexanthogenaten beruht darauf, daß in Gegenwart von Natronlauge o-Hydroxymercuribenzoesäure (HMB) auf diese Verbindungen desulfurierend wirkt, wobei der Schwefel als Sulfid abgespalten wird[4,5]. Es hat sich gezeigt, daß richtige Ergebnisse erhalten werden, wenn HMB in die heiße, stark alkalische Lösung von Cellulosexanthogenat oder Trithiocarbonat eingeführt wird. Die Zugabe von Natriumsulfit hat nur einen gerinen Einfluß auf die Ergebnisse, die in Abhängigkeit von der Art der untersuchten Viscose negativ oder positiv ausfallen können, doch

stimmen die mit Zugabe von Natriumsulfit erhaltenen Werte besser mit Bezugswerten überein. Der Sulfidschwefel, das ist der gesamte, mit Säuren als Schwefelwasserstoff entbundene Schwefel, läßt sich einfach durch Titration mit HMB bestimmen, auf ähnliche Weise wie es für die Bestimmung von Sulfiden neben Äthylxanthogenat vorgeschlagen worden ist.

Experimenteller Teil

Reagentien

1. *0,05* n *HMB-Lösung* wird auf Thioglykolsäure in Anwesenheit von Thiofluorescein eingestellt. Die Einstellung der Thioglykolsäure erfolgt gegen Quecksilbernitrat, das aus einer gewogenen Menge von reinem Quecksilber hergestellt worden ist.

2. *Die 0,02%ige Lösung von Thiofluorescein* in 0,1 n Ammoniak enthält zur Erhöhung der Haltbarkeit 1% ÄDTA. Die Lösung verarmt infolge Luftoxydation allmählich an Thiofluorescein, kann aber einige Tage verwendet werden.

3. Die etwa *0,1 n Natriumsulfidlösung* in ungefähr 0,3 n Natronlauge enthält 2% Natriumsulfit. Die Lösung wird jeweils durch Titration mit HMB frisch eingestellt.

Gesamtschwefelbestimmung in Viscose

Man versetzt die Lösung von 0,5 g Viscose in 5 ml Wasser im 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml 1 n Natronlauge und etwa 0,2 g Natriumsulfit, erhitzt schnell zum Sieden und fügt unverzüglich aus der Bürette 15—18 ml 0,05 n HMB-Lösung hinzu (30—50% Überschuß). Man erwärmt nochmals zum Sieden, kühlt 1 min im strömenden Wasser, versetzt mit 25 ml 1 n Ammoniumnitratlösung, 50 ml Wasser und 2 ml Natriumsulfidlösung (Überschuß). Der unverbrauchte Sulfidrest wird mit HMB unter Anwendung von 1 ml 0,02% Thiofluoresceinlösung als Indicator zurücktitriert. Der HMB-Verbrauch der Gesamtmenge an zugefügtem Sulfid wird in einer besonderen Probe ermittelt und von dem Ergebnis abgezogen. 1 ml 0,05 n HMB-Lösung entspricht 0,8016 mg Schwefel.

Bestimmung des Xanthatschwefels in Viscose

Eine Einwaage von etwa 1 g Viscose wird zwischen 2 Glasplatten ausgebreitet und in 20%ige Ammoniumchloridlösung eingebracht. Der geformte Film wird in 2 weiteren Gefäßen mit 20%iger Ammoniumchloridlösung im Gegenstrom einige Minuten gewaschen, dann schnell mit Wasser gespült, in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 25 ml 1 n Natronlauge und 0,2 g Natriumsulfit versetzt und bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Die Lösung wird schnell zum Sieden erhitzt, mit 30—50% Überschuß an HMB versetzt, nochmals zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit 30 ml 1 n Ammoniumnitratlösung, 50 ml Wasser und 2 ml Natriumsulfidlösung versetzt. Das überschüssige Sulfid wird mit HMB-Lösung unter Anwendung von Thiofluorescein als Indicator zurücktitriert.

Bestimmung des Sulfidschwefels in Viscose

Man bringt eine Lösung von 2—2,5 g Viscose in 25 ml Wasser in eine 500 ml-Flasche mit eingeschliffenem Hahntrichter[6] und evakuiert mit der Wasserstrahlpumpe, worauf der Hahn des Trichters geschlossen wird. Nun gießt man 5 ml 2 n Salzsäure in den Trichter und läßt durch vorsichtiges Öffnen des Trichterhahnes die Säure in die Flasche fließen. Nach 5 min bringt man in gleicher Weise durch den Trichter 15 ml 1 n Ammoniak und 50 ml Wasser in die Flasche, schüttelt kräftig, beseitigt das Vakuum, entfernt den Trichter und spült ihn mit Wasser aus. Die Lösung wird mit 0,05 n HMB-Lösung in Gegenwart von Thiofluorescein titriert.

Die Brauchbarkeit der ganzen Analysenmethodik geht aus den in Tab. 1, 2 und 3 zusammengestellten Werten hervor. Bei der Bestimmung des Gesamtschwefels und des Xanthatschwefels diente die gravimetrische Schwefelbestimmung als Bariumsulfat nach Bromoxydation (2 ml Brom und 50 ml 1 n Natronlauge, 1 Std bei Zimmertemperatur) als Bezugsmethode. Die Methode ist weitgehend frei von systematischen Fehlern. Um die Werte für den Sulfidschwefel zu prüfen, wurde der Sulfidschwefel

Tabelle 1. *Gesamt-Schwefelbestimmung in Viscose*

Viscose Nr.	Verbraucht ml 0,0578 n HMB-Lösung je 0,5 g Viscose	% Schwefel		Abweichung %
		aus dem HMB-Verbrauch berechnet	als $BaSO_4$ bestimmt	
1	10,30, 10,35, 10,33, 10,30	1,91	1,91	—
2	10,70, 10,60, 10,60, 10,65	1,97	1,98	−0,5
3	10,95, 10,90, 10,85, 10,90	2,01	1,99	+1,0

Tabelle 2. *Xanthat-Schwefelbestimmung in Viscose*

Viscose Nr.	Einwaage g	Verbraucht ml 0,0578 n HMB-Lösung je 1 g Viscose	% Schwefel		Abweichung %
			aus dem HMB-Verbrauch berechnet	als $BaSO_4$ bestimmt	
1	1,128, 1,124, 1,217, 2,100	8,53, 8,50, 8,60, 8,55	0,790	0,797	−0,9
2	1,427, 1,235, 1,589, 1,309	11,2, 11,1, 11,3, 11,3	1,04	1,03	+1,0
3	1,132, 0,769, 1,175, 1,084	12,2, 12,1, 12,1, 12,0	1,12	1,11	+0,8

Tabelle 3. *Sulfid-Schwefelbestimmung in Viscose*

Viscose Nr	Verbraucht ml 0,0578 n HMB-Lösung je 2,5 g Viscose	% Schwefel		Abweichung %
		aus dem HMB-Verbrauch berechnet	als CdS bestimmt	
1	13,35, 13,40, 13,30, 13,30	0,496	0,502	−1,2
2	11,75, 11,70, 11,85, 11,80	0,435	0,430	+1,1
3	11,10, 11,20, 11,20, 11,15	0,412	0,405	+1,7

mit Säure als Schwefelwasserstoff entwickelt (3 Std auf siedendem Wasserbad unter ständigem Durchleiten eines Stickstoffstroms) und als Cadmiumsulfid jodometrisch bestimmt. Man ersieht aus den Tabellen, daß die Analysenergebnisse gut reproduzierbar sind und mit den nach den Bezugsmethoden erhaltenen Werten befriedigend übereinstimmen.

Berücksichtigt man, daß bei der Säurezersetzung der Viscose praktisch der ganze Schwefel als Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff entwickelt wird[1], so kann man aus der Differenz zwischen Gesamt- und Sulfidschwefel den Schwefelkohlenstoff-Schwefel leicht berechnen. Den Gehalt an Trithiocarbonat, Na_2CS_3, erhält man, indem man die Differenz zwischen Schwefelkohlenstoff- und Xanthat-Schwefel durch 64 dividiert. Der Gehalt an Sulfid, Na_2S, wird berechnet, indem man das Sulfidschwefelgewicht durch 32 dividiert und vom erhaltenen Wert den Gehalt an Trithiocarbonat abzieht. Für die Berechnung des Gammawertes (von 100 Glucoseresten gebundene Anzahl Xanthogenatgruppen) multipliziert man den Xanthatschwefelwert mit dem Ausdruck 16200/64 C, in dem C den %-Gehalt an Cellulose in der Viscose bedeutet.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Bestimmung von Gesamt-, Sulfid- und Xanthogenatschwefel in der Viscose vorgeschlagen, die auf 3 Titrationen mit o-Hydroxymercuribenzoesäure beruht; die Gesamt- und Xanthatschwefelbestimmung wird in heißer Natronlauge ausgeführt, der Sulfidschwefel wird mit Säure als Schwefelwasserstoff freigesetzt. Aus den Ergebnissen kann der als Trithiocarbonat vorhandene Schwefel berechnet werden. Die Analysenzahlen stimmen gut mit den mit Bezugsmethoden erhaltenen Werten überein.

Literatur

[1] Philipp, B.: Faserforsch. u. Textiltechn. **5**, 209 (1954). — [2] Philipp, B.: Chem. Techn. **2**, 76 (1956). — [3] Philipp, B., u. H. Dautzenberg: Faserforsch. u. Textiltechn. **9**, 307 (1958). — [4] Wroński, M.: Analyt. Chemistry **32**, 133 (1960); vgl. diese Z. **177**, 367 (1960). — [5] Wroński, M.: Chem. anal. (Warszawa), **5**, 101 (1960). — [6] Wroński, M.: Z. physik. Chem. **211**, 113 (1959). — [7] Wroński, M.: diese Z. **169**, 351 (1959).

Doz. Dr. M. Wroński, Łódź, Nowotkistr. 18 (Polen)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Die Abtrennung des Urans von den Seltenen Erden gelingt nach einer Methode von D. Purushottam[1] wie folgt: Man behandelt zunächst eine 10 cm lange *Amberlite-IR-120*-Säule von 1 cm^2 Querschnitt mit 100 ml 2%iger Kochsalzlösung, anschließend mit 300 ml Wasser gefolgt von 200 ml 5%iger Salzsäure. Nach Waschen mit weiteren 300 ml Wasser gibt man 100 ml der die Nitrate enthaltenden Probelösung mit einer Geschwindigkeit von 3 ml/min durch die Säule. Eluiert man jetzt mit 1 n Salzsäure, so findet sich alles Uran in den ersten 350 ml des Eluates. Die Seltenen Erden lassen sich anschließend mit 600 ml 1,68 n Salzsäure eluieren. Wenn das Verhältnis von Uran zu Seltenen Erden klein ist (z. B. 1:12), muß man zum Eluieren des Urans 2000 ml 0,5 n Salzsäure und für die Seltenen Erden 1200 ml 1,68 n Salzsäure verwenden.

[1] Current Sci. **29**, 308—309 (1960). Andhra Univ., Waltair (Indien).

Klaus Brodersen

Plutonium und Spaltprodukte können nach S. Ahrland, I. Grenthe und B. Norén[1] durch Ionenaustausch an Silicagel aus bestrahltem Uran abgetrennt werden. — *Arbeitsweise.* Die Lösung von U^{VI}, Pu^{IV} und Spaltprodukten in 4 n Salpetersäure wird über eine Silicagelsäule gegeben, wobei lediglich Zr und Nb adsorbiert werden; sie können anschließend mit 0,1 m Oxalsäurelösung wieder eluiert werden. Der Durchlauf wird zur Trockne gedampft und dann mit 0,1 n Salpetersäure wieder aufgenommen. Durch Zugabe von $NaNO_2$ überführt man das beim Eindampfen teilweise disproportionierte Pu wieder quantitativ in den vierwertigen Status und adsorbiert es auf einer zweiten Säule; mit 4,5 n Salpetersäure wäscht man es wieder vom Austauscher und wiederholt Eindampfen und Ionenaustausch ein- oder zweimal. Der Durchlauf der zweiten Säule wird mit Natronlauge auf einen p_H-Wert von 2,5—3,5 gebracht und über eine dritte Säule gegeben, wobei U adsorbiert und anschließend mit starker Salpetersäure wieder ausgewaschen wird. Im Durchlauf der dritten Säule befinden sich Cs sowie die zwei- und dreiwertigen Spaltprodukte. — Für Pu lassen sich auf diese Weise bei einer Ausbeute von $> 99{,}5\%$ Dekontaminierungsfaktoren von $5 \cdot 10^3$ für γ-Aktivitäten und von $2{,}7 \cdot 10^4$ für β-Aktivitäten erreichen. U wird quantitativ wiedergefunden; der Dekontaminierungsfaktor für γ-Aktivitäten beträgt 100, für β-Aktivitäten 500. — Das Austauschverhalten einer Reihe von Spaltprodukten an Silicagel wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht; die Austauschkapazitäten des Gels für U^{VI}, U^{IV}, Gd^{III}, Ce^{III}, Zr^{IV}, Ca und Ba werden in Abhängigkeit vom p_H-Wert angegeben.

[1] Acta chem. scand. **14**, 1077—1090 (1960). Chem. Inst., Univ. Lund (Schweden).

K. H. Neeb

Gallium. Wie I. A. Cerkovnickaja, A. I. Kalinin und Ju. V. Moračevskij[1] mitteilen, läßt sich Gallium in 0,001—0,1 n schwefelsaurer Lösung amperometrisch durch Titration mit Kupferronlösung bestimmen. Dabei stören

Weinsäure und Citronensäure nicht. Oxalsäure und Milchsäure führen zu Unterbefunden. Neben Aluminium gelingt die Bestimmung noch wenn Al:Ga $< 50:1$. Zink stört bis zum 200fachen Überschuß nicht. Zur Abtrennung von Eisen, welches stören würde, wird dieses reduziert und das Gallium aus 6 n salzsaurer Lösung durch zweifache Extraktion mit Butylacetat extrahiert. Dann wird mit Wasser rückextrahiert und durch Schwefelsäure auf p_H 3—4 eingestellt. Nach Zugabe von 0,5 g Natriumchlorid läßt sich Gallium dann mit Kupferronlösung (Konzentrationsangabe fehlt, der Referent) amperometrisch titrieren.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 797 (1960) [Russisch]. Univ. Leningrad (UdSSR).
H. Wunderlich

Nach A. I. Busev und V. G. Tipcova[1] läßt sich Gallium durch Fällung mit Diantipyrilpropylmethan (1% in Essigsäure 1:10) aus 5,5—6,0 n Salzsäure von Begleitmetallen abtrennen und gravimetrisch oder komplexometrisch bestimmen. Tl^{3+} und Fe^{3+} stören, während Zn, Cd, Cu, Al, Ni, Mn, Mg, In, Co, Bi und andere Elemente die Bestimmung nicht beeinträchtigen. — *Gravimetrische Bestimmung.* Man setzt der Probelösung für jedes mg Ga 1 ml der 1%igen Reagenslösung zu und versetzt mit so viel Salzsäure (D 1,19), daß die Lösung eine Endkonzentration von 5,5—6,0 n HCl erreicht. Der weiße, leicht koagulierende Niederschlag wird in ein Glasfilter Nr. 3 filtriert. Man wäscht zuerst mit 6 n Salzsäure, die 0,05% Fällungsreagens enthält, dann mit reiner 6 n Salzsäure und trocknet bei 100 bis 110° C bis zur Gewichtskonstanz (bei dieser Temperatur schmilzt der Niederschlag ohne Zersetzung). Seine Zusammensetzung ist $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot HGaCl_4$, der Umrechnungsfaktor auf Ga ist also 0,1084. Die Resultate sind bei der Bestimmung von 3—17 mg Ga im Mittel auf etwa 1% genau. — *Komplexometrische Bestimmung.* Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird mit 50—70 ml Wasser vom Filter gespült. Man versetzt mit einigen Milliliter 5%iger Weinsäurelösung, bringt mit Ammoniumacetat auf $p_H \sim 5$, erwärmt auf 70—80° C und titriert nach Zusatz von einigen Tropfen 0,1%iger methanolischer Lösung von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol als Indicator mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Reingelb.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 698—700 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ. Moskau (UdSSR).
A. Kurtenacker

Zur photometrischen Bestimmung von Gallium und Indium verwenden I. P. Alimarin, A. P. Golovina und V. G. Torgov[1] Quercetin (3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon, I) als Reagens. Die Empfindlichkeit beträgt 0,005 μg Ga/ml bzw. 0,01 μg In/ml. Aluminium stört, während Zink bis zu 50- bzw. 10fachem Überschuß und Cadmium bis zu 30- bzw. 10fachem Überschuß gegenüber Ga bzw. In zulässig sind. Fluoride, Oxalate, Citrate und Tartrate stören. a) *Gallium:* Zu der 2,5—20 μg Gallium enthaltenden Probelösung gibt man 1 ml einer 0,1%igen Lösung von I in Äthanol, 6 ml Methanol oder Äthanol, 5 ml Acetatpufferlösung (p_H 4) und füllt mit Wasser auf 25 ml auf. Nach 15—20 min mißt man die Extinktion der Lösung bei 455 nm gegen Wasser. — b) Zur *Indiumbestimmung* kann die Lösung 10 bis 100 μg In enthalten. Sie wird mit 1 ml I-Lösung, 15 ml Äthanol und 5 ml Acetatpuffer p_H 5 versetzt, mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt und nach 10—15 min bei 416 nm gemessen.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 709—711 (1960) [Russisch]. Lomonossov-Univ. Moskau (UdSSR).
H. Wunderlich

Zur argentometrischen Cyanidbestimmung in ammoniakalischer oder NaOH-alkalischer Lösung empfiehlt M. Wroński[1] die Verwendung von Thiofluorescein als Indicator. Der Äquivalenzpunkt wird scharf dadurch angezeigt, daß die Blau-

färbung des Indicators bei Zusatz des ersten überschüssigen Tropfens Silbernitratlösung infolge Bildung eines farblosen Thiofluorescein-Silberkomplexes verschwindet. - *Ausführung. Bereitung des Indicators.* Zu 1 ml 0,01 n Silbernitratlösung in 20 ml Wasser fügt man bis zur bleibenden Blaufärbung eine Lösung von Thiofluorescein in 0,1 n Ammoniak und verdünnt mit Wasser zu 100 ml. Die Lösung ist einige Tage haltbar. — *Bestimmung von Cyanid.* Zu der 0,3—50 mg HCN enthaltenden Lösung fügt man 5 ml 1 n Natronlauge und 2—5 m Indicatorlösung, verdünnt auf 50—100 ml und titriert die blaue Lösung mit 0,01—0,1 n Silbernitratlösung bis zur Entfärbung. 2 Mole CN^- verbrauchen 1 Mol Ag^+ entsprechend der Bildung des $Ag(CN)_2^-$-Ions. $ZnCl_2$, NaCl, $CdCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, NH_4SCN KJ, $Fe_2(SO_4)_3$ und ein Niederschlag von $Fe(OH)_3$ stören die Bestimmung nicht. Bei Anwesenheit von Mangan(II)-salzen fügt man ÄDTA zu, um die Abscheidung von manganiger Säure zu verhindern. In Gegenwart von Ni^{II}, Fe^{II}, Cu^{I} wird ein Teil des Cyanids komplex gebunden als $Ni(CN)_4^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ bzw. $Cu(CN)_3^{2-}$ und entzieht sich dadurch der argentometrischen Bestimmung. Cu^{II} bindet 3,5 Mole CN^-. — Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung des Gesamtcyanids in galvanischen Bädern zur Verzinkung und Vercadmung sowie zur Bestimmung des freien Cyanids in Verkupferungs-, Versilberungs- und Vergoldungsbädern. — *Bestimmung von Cyanid neben Quecksilber(II)-salzen, Mercaptanen und Sulfiden.* Um die argentometrische Cyanidbestimmung in diesen Fällen durchführen zu können, muß man die Begleitstoffe maskieren. Das Maskierungsmittel muß dabei im allgemeinen genau in der stöchiometrischen Menge zugefügt werden, in einem Teil der zu untersuchenden Probe muß also die Menge des Begleitstoffes bestimmt werden. Die folgenden Arbeitsvorschriften gelten für Stoffmengen von 0,2—2 mMolen. — *Cyanid neben Quecksilber(II)-salz.* Zur Bestimmung von Quecksilber(II) versetzt man einen Teil der Probelösung mit 5 ml 1 n Natronlauge, 5 ml 37%iger Formaldehydlösung und 1 ml 0,02%iger Thiofluoresceinlösung in 0,1 n Ammoniak (als Indicator) und titriert mit Natriumthioglykolatlösung[2] bis zur Blaufärbung. Zur Cyanidbestimmung wird ein zweiter gleichgroßer Teil der zu untersuchenden Lösung mit der gefundenen Menge Natriumthioglykolatlösung versetzt und wie oben beschrieben mit Silbernitratlösung titriert. — *Cyanid neben Cystein.* Zur Bestimmung von Cystein versetzt man die Lösung mit 5 ml 1 n Natronlauge und 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung bis zur bleibenden Eisen(II)-hydroxydausscheidung, fügt 10 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung zu, verdünnt auf 100 ml und titriert mit 0,1 n Quecksilber(II)-nitratlösung gegen Thiofluorescein bis zum (scharfen) Umschlag von Blau nach Farblos. Cyanid bestimmt man in einer zweiten Probe nach Zugabe der vorermittelten Menge Quecksilber(II)-nitratlösung durch Titration mit Silbernitrat in gewohnter Weise. — *Cyanid und Thioglykolsäure.* Man setzt der Probe 5 ml 1 n Natronlauge und 5 ml 37%ige Formaldehydlösung zu, verdünnt auf 100 ml und titriert mit 0,1 n Queksilber(II)-nitratlösung gegen Thiofluorescein bis zum Umschlag nach Farblos. Cyanid bestimmt man wie vorhin angegeben. — *Cyanid neben Sulfid.* Zur Bestimmung von Sulfid wird die mit je 5 ml Natronlauge und Formalin, wie oben angeführt, versetzte und auf 100 ml verdünnte Lösung mit 0,05 n Natrium-o-hydroxymercuribenzoatlösung gegen Dithizon als Indicator titriert. Die Cyanidbestimmung erfolgt in einem zweiten Teil der Probelösung nach Zugabe der gefundenen Menge Natrium-o-hydroxymercuribenzoatlösung mit 4% Überschuß und 10 ml eines Puffers (20 g NH_3 + 20 g NH_4Cl im Liter) durch Titration mit 0,1 n Nickelsulfatlösung gegen Murexid als Indicator. — Bei allen genannten Methoden sind die Analysenfehler nicht größer als 0,2%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 293—296 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. chem. Technol. Univ. Łódź (Polen). — [2] Wroński, M.: diese Z. **169**, 351 (1959). H. Freytag

Rhodanid. Z. Kurzawa[1] beschreibt ein Verfahren zur *Bestimmung von Rhodanidspuren auf Grund der Induktion der Jod-Azidreaktion*, das den früher[2] angegebenen Bestimmungsmethoden von Sulfid und Thiosulfat ähnelt. Während aber die Geschwindigkeit der durch S^{2-} und $S_2O_3^{2-}$ induzierten Reaktionen mit wachsender Konzentration der Lösung an Jodidion zunimmt, wird die durch SCN^--Ionen induzierte Reaktion durch steigenden J^--Gehalt gehemmt. Der Betrag der Induktion des Rhodanidschwefels ist um 60% kleiner als der des Sulfidschwefels und um 30% geringer als der des Thiosulfatschwefels. Die für Rhodanidkonzentrationen von 0,0025—70 mg/l erhaltenen Resultate sind auf etwa $\pm$ 2,5% genau; eine Bestimmung ist in 10—15 min ausführbar. Alle Fremdstoffe, die die Sulfidbestimmung nach dem Jod-Azidverfahren stören[2], beeinträchtigen auch die Rhodanidbestimmung. Einige der störenden Metallionen können hier wie dort durch Weinsäurezugabe maskiert werden. Cyanide in Mengen von 2—8 mg CN^-/l sind ohne Einfluß auf die Ergebnisse der SCN^-- Bestimmung. Das Bestimmungsverfahren ist außer zu Wasseruntersuchungen z. B. auch zur Rhodanidbestimmung im menschlichen Speichel geeignet. — *Ausführung.* In Abwesenheit von Substanzen, die mit Jod reagieren, wird die neutrale Probe (70 ml) des zu untersuchenden Wassers mit 10 ml 20%iger Natriumazidlösung und nach Durchmischen mit 6 ml 0,1 n Salzsäure versetzt; der p_H-Wert der Reaktionslösung beträgt dann annähernd 5,9. Man ergänzt mit Wasser auf 100 ml und fügt unter mechanischem Rühren 10 ml 0,02 n Jodlösung zu. Der Jodüberschuß wird nach 30 sec nach dem Jodzusatz mit 0,02 n Natriumarsenitlösung titriert. Die gesuchte Menge Rhodanid wird einer unter gleichen Bedingungen gewonnenen Eichkurve entnommen, die im obigen Konzentrationsbereich eine Gerade ist. — Falls mit Jod reagierende Substanzen (z. B. Cyanid) in der zu untersuchenden Wasserprobe vorhanden sind, werden sie in einer besonderen 70 ml-Probe nach Ansäuern auf p_H etwa 5 auf die übliche Art jodometrisch bestimmt (höchstzulässiger Verbrauch 2—3 ml 0,02 n Jodlösung, bei höheren Werten müssen entsprechende Verdünnungen gemacht werden). Die zweite 70 ml-Probe wird dann auf die oben beschriebene Art maßanalytisch verarbeitet. Die Differenz beider Jodverbrauche ergibt den gesuchten Gehalt der Probe an Rhodanid.

In einer weiteren Mitteilung berichtet Z. Kurzawa[3] über die *Bestimmung von Spuren Sulfid und Rhodanid bzw. Thiosulfat und Rhodanid nebeneinander* auf Grund des unterschiedlichen Einflusses, den Jodidionen auf die durch S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ einerseits, SCN^- andererseits induzierte Jod-Azidreaktion ausüben. In 1%iger KJ-Lösung verläuft die Jod-Azidreaktion in Gegenwart von Sulfid oder Thiosulfat augenblicklich, in Gegenwart von bis zu 0,8 mg SCN^-/l praktisch gar nicht. Man findet auf diese Art also den S^{2-}- bzw. $S_2O_3^{2-}$-Gehalt. Führt man die Reaktion ohne KJ-Zusatz aus, so ergibt sich die Summe $SCN^- + S^{2-}$ (bzw. $SCN^- + S_2O_3^{2-}$). — *Arbeitsweise.* a) *Zur Sulfid-(Thiosulfat-)Bestimmung* neben Rhodanid wird die zu untersuchende Lösung mit 1 g Kaliumjodid, 2 g Natriumazid und 6 ml 0,1 n Salzsäure (p_H-Endwert 5,9) versetzt und nach Durchmischen mit Wasser auf 100 $\pm$ 2 ml verdünnt. Man läßt dann unter mechanischem Rühren 10 ml 0,02 n Jodlösung rasch zulaufen und titriert nach 10—20 sec (vom Augenblick der Jodlösungzugabe gezählt) das unverbrauchte Jod mit 0,02 n Natriumarsenitlösung zurück. Der gesuchte Gehalt an Sulfid (bzw. Thiosulfat) wird einer unter gleichen Bedingungen mit Standardgemischen gewonnenen Eichgeraden entnommen. Das Verfahren liefert für Gehalte bis zu 0,04 mg S^{2-}/l neben 0,5 mg Rhodanid/l auf $\pm$ 4% genaue Resultate. Eine Doppelbestimmung kann in 15 min ausgeführt werden. — b) *Für die Bestimmung der Summe Sulfid + Rhodanid (bzw. Thiosulfat + Rhodanid)* wird wie unter a) verfahren, nur mit dem Unterschied, daß kein Kaliumjodid zugefügt wird und daß 10 ml 0,04 n (nicht 0,02 n) Jodlösung

einpipettiert werden. Von dem durch Titrierung festgestellten Jodverbrauch zieht man die früher ermittelte Jodmenge ab, die dem Sulfid- bzw. Thiosulfatschwefel entspricht und setzt den so erhaltenen Wert des Jodverbrauchs in eine andere Eichgerade ein, die die Abhängigkeit des Jodverbrauchs vom SCN^--Gehalt angibt. Auf die beschriebene Art können höchstens 0,05 mg Sulfid- und 0,05 mg Rhodanidschwefel nebeneinander bestimmt werden (Höchstwert des Jodverbrauchs von 37 mg). Die Reproduzierbarkeit der Resultate beträgt $\pm$ 5% relativ, die Doppelbestimmung dauert etwa 15 min. — c) Da der durch *Schwefelkohlenstoff* (bzw. durch *Cystin*) induzierte Umsatz von Natriumazid mit Jod wesentlich langsamer als die durch Sulfidionen bewirkte Reaktion verläuft, kann anorganischer Sulfidschwefel auch neben CS_2 (bis zu 0,1 mg/l) bzw. neben Cystin (bis zu 0,3 mg/l) ermittelt werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 731—739 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrk. allg. Chem., Techn. Hochsch., Poznań (Polen). — [2] Kurzawa, Z.: Chem. analit. (Warszawa) **5**, 551 (1960); vgl. diese Z. **183**, 56 (1961). — [3] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 741—745 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrk. allg. Chem., Techn. Hochsch., Poznań (Polen). M. Hřivnáč

Germanium. G. Sauvenier und G. Duyckaerts[1] haben die *Abhängigkeit des Polarogramms der Lösungen zweiwertigen Germaniums vom pH-Wert und von der Konzentration* in verschiedenen Grundlösungen untersucht. Die Lösungen werden hierfür durch Reduktion einer $5 \cdot 10^{-3}$ m Ge^{IV}-Lösung mit etwa 1,7 n Hypophosphorsäurelösung unter strengstem Luftausschluß (2,5 Std Erhitzen auf dem Wasserbad) gewonnen, sämtliche weiteren Arbeiten ebenfalls unter strengstem Luftabschluß vorgenommen, da andernfalls unverzügliche Oxydation zu Ge^{IV} erfolgt. Das Polarogramm in H_3PO_2 zeigt zwei Stufen, die Oxydationsstufe bei $E_{1/2} = -0{,}149 \pm 0{,}003$ V und die Reduktionsstufe ($\rightarrow$ Metall) bei $E_{1/2} = -0{,}515 \pm 0{,}002$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode, die beide im Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Grammion/l konstant sind, was auch für die Diffusionskonstanten (3,36 bzw. 3,40 $\mu A\ mg^{-2/3} sec^{1/2}$ in 1,09 n H_3PO_2-Lösung) gilt. Mit steigender H_3PO_2-Konzentration sinkt die Stufenhöhe auf Grund der Viscositätssteigerung. Das Halbstufenpotential der reversiblen Reduktionsstufe (zweielektronig) wird dabei zu negativeren Werten verschoben. Die Verhältnisse bei der anodischen Stufe, die sich ähnlich verhält, aber irreversibel ist, werden diskutiert. Der komplizierte p_H-Einfluß wird eingehend erörtert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 569—574 (1960). Lab. chim. analyt., Univ. Lüttich (Belgien). K. Cruse

Eine Verbesserung der Germaniumbestimmung durch das Molybdänblauverfahren beschreiben Z. Řezáč und L. Růžičková[1]. In einem 50 ml-Meßkolben wird die Lösung, die höchstens 250 μg Ge enthalten darf, mit 15 ml Eisessig versetzt und auf 40 ml verdünnt. 1 bis 10 min nach Zugabe von 1 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung wird 1 ml Reduktionslösung (15 g $Na_2S_2O_5$ + 1 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ + 0,5 g Metol in 100 ml) zugefügt, nach 30 min zur Marke aufgefüllt und die Extinktion bei 827 nm gemessen. Die mittlere Abweichung beträgt 2%.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2242—2244 (1960). Forsch.-Inst. anorg. Chem., Ústí n. L. (ČSSR). L. J. Ottendorfer

Eine coulometrische Zinnbestimmung bei vorgegebenem Potential und in bromwasserstoffsaurer Lösung wird von A. J. Bard[1] angegeben. — *Vorschrift.* Die Grundlösung (3 m an NaBr, 0,3 n an HCl) wird in der Coulometrierzelle nach

J. J. Lingane[2] mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und bei einem Kathodenpotential von −0,80 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode vorelektrolysiert, bis sich ein nur kleiner Grundstrom eingestellt hat. Die Quecksilberkathode von 16,7 cm^2 Oberfläche wird dabei gegen eine durch Sinter-Diaphragma getrennte Platinanode (1 cm^2) in 2 m Schwefelsäure geschaltet. Das Kathodenpotential wird dann für die Reduktion 4wertigen Zinns zum 2wertigen auf −0,40 V oder für die Reduktion 2wertigen Zinns zum Metall auf −0,70 V eingestellt, die zu untersuchende Lösung zugefügt und wieder bis zum Abfall der Stromstärke auf den Grundstrom elektrolysiert. Als Kathode kann auch Zinnamalgam (gesättigt) verwendet werden. Bei Analyse 4wertigen Zinns muß dann die Reduktion zum Sn^{II} ohne Strom durch Rühren während einiger Minuten vollzogen werden. Zu empfehlen ist besonders die Amalgamkathode, mit der 20—50 mg Sn in 30 ml auf ± 0,3% genau analysierbar sind (2 Std Elektrolyse). An Goldkathoden sind die Ergebnisse infolge hoher Grundströme wenig gut. Cu und Sb müssen komplex gebunden werden (Tartratzusatz). Sie können neben Bi auch durch Vorelektrolyse entfernt werden. Blei stört die Bestimmung, bei −0,70 V kann Sn auch neben Ni und Zn analysiert werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 577—582 (1960). Dep. Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA). — [2] Electroanalytical Chemistry, Intersci. Publ., New York 1958. K. Cruse

Zur Trennung von Zinn(IV) und Blei stellt G. Nakagawa[1] 20 ml der Probelösung zunächst auf 7—8 m Salzsäure ein. Durch drei aufeinanderfolgende Extraktionen mit je 20 ml 10%iger N-Lauryl-trialkylmethylamin-Lösung (Amberlite LA-2) in Xylol wird Zinn(IV) quantitativ aus der wäßrigen Schicht ausgeschüttelt. Nach Auswaschen der vereinigten organischen Phasen mit 20 ml 7—8 m Salzsäure (Bleispuren) wird das Zinn(IV) durch dreimaliges Schütteln mit je 30 ml 0,5 m Salpetersäure extrahiert. Man bestimmt Zinn und Blei polarographisch unter Verwendung von Salzsäure-Ammoniumchlorid- bzw. Natriumtartratlösung als Grundlösung. — In Kupferlegierungen wurden gute Resultate erhalten.

[1] Jap. Analyst **9**, 821—825 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nagoya Inst. Technol. (Japan). Annemarie Hollstein

Zur Bleibestimmung empfehlen H. Basińska und K. Przybyszewska[1] die Titration mit Li-, Na- oder K-Hexacyanoferrat(II)-lösung gegen 3,3′-Dimethylnaphthidin als Indicator. Das Verfahren liefert Resultate, die von denen der Gewichtsbestimmung (als $PbCrO_4$) bei Verwendung des Li- bzw. Na-Cyanoferrats um etwa +0,3%, bei Verwendung von K-Cyanoferrat um etwa +1% abweichen. Um einen scharfen Farbumschlag im Äquivalenzpunkt zu erzielen, muß die Lösung eine geringe Menge $[Fe(CN)_6]^{3-}$-Ionen enthalten. Diese bilden sich in $[Fe(CN)_6]^{4-}$-Lösungen nach mehrtägigem Stehen durch Luftoxydation. Soll Cyanoferrat(II)-lösung unmittelbar nach der Herstellung verwendet werden, empfiehlt sich der Zusatz eines Tropfens 1%iger Cyanoferrat(III)-lösung. Die Bestimmung gelingt in neutralem oder essigsaurem Medium; aber auch kleine Mengen Salpetersäure (0,5—1,0 ml 2 n HNO_3 auf 5 ml Lösung) beeinträchtigen die Bestimmungsergebnisse nicht. Kleine Mengen Äthanol stören ebenfalls nicht. Größere Äthanolgehalte (> 50%) machen die Erfassung des Äquivalenzpunkts unsicher. — *Ausführung.* Man versetzt die nicht mehr als 0,5 g Pb enthaltende Lösung mit 0,5—1,0 ml 2 n Salpetersäure und 10 Tr. 0,2%iger Indicatorlösung (0,2 g 3,3′-Dimethylnaphthidin in 100 ml Eisessig im Sieden gelöst). Unmittelbar nach der Zugabe des Indicators wird mit 0,1 m Lösung von Li-, Na- oder K-Hexacyanoferrat(II) unter heftigem Durchmischen oder Schütteln titriert. Im Verlauf der Titrierung bildet sich ein

weißer $Pb_2[Fe(CN)_6]$-Niederschlag, während die Färbung der Flüssigkeitsschicht in intensives Rot übergeht. Im Äquivalenzpunkt bewirkt 1 Tr. Maßlösung einen deutlich erfaßbaren Farbumschlag der Flüssigkeit nach Grün, während der Niederschlag unverändert weiß bleibt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 535—540 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrk. anorg. Chem., Univ. Toruń (Polen). M. Hřivnáč

Blei, Cadmium und Zink können nach T. Takahashi und H. Shirai[1] auch *neben einem großen Überschuß von Indium* und ohne Entfernen von Sauerstoff polarographisch analysiert werden, wenn mit Wechselstrom und in Salpeter- oder besser in Phosphorsäure polarographiert wird. Das Spitzenpolarogramm an der Tropfelektrode (2,79 mg/sec, $t = 4{,}3$ sec in 0,5 n Salpetersäure bei $-1{,}0$ V gegen die Normal-Kalomelelektrode) zeigt in 1 m Phosphorsäurelösung bei Gehalten bis 0,07 m an In keine Indiumspitze, während Pb, Cd und Zn ausgezeichnet auswertbar sind. Bei höheren In-Gehalten wird die Zn-Spitze schlechter auswertbar, da sie sich dann mit der Wasserstoffstufe zu überlagern beginnt. Ein Einfluß des In-Gehalts auf die Spitzenhöhen von Pb, Cd oder Zn, wie er zum Teil in Ammoniumnitratlösung beobachtet wird, liegt hier nicht vor. Bei einem In-Gehalt der Lösung von 0,02 m werden für Konzentrationen zwischen je $5 \cdot 10^{-5}$ und $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m an Pb, Cd und Zn lineare Eichkurven erhalten, wenn um den Grundstrom korrigiert wird.

[1] Talanta (London) **5**, 193—198 (1960). Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo (Japan). K. Cruse

Titan. L. Giuffrè und F. M. Capizzi[1] haben eine *potentiometrische Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Titan* auf der Oxydation zu Ti^{IV} mittels $FeCl_3$-Lösung in wasserfreiem Methanol aufgebaut. Bei Arbeiten in wasserfreier Lösung tritt keine Hydrolyse ein; wird außerdem bei -15 bis 0° C titriert, so werden auch Nebenreaktionen vermieden. Am besten wird unter Stickstoff mit Magnetrührer an der Platinelektrode gegen eine gesätt. Kalomelelektrode mit Agar-KCl-Brücke gearbeitet, bei Makroanalysen mit 0,05 m, bei Semimikrobestimmungen mit 0,01 m $FeCl_3$-Lösung. Soll Ti^{II} neben Ti^{III} bestimmt werden, so wird nach H. Martin und J. Stedefeder[2] verfahren.

[1] Ann. Chimica **50**, 1150—1157 (1960). Inst. industr. Chem., Polytechnik, Mailand (Italien). — [2] Liebigs Ann. Chem. **618**, 17 (1958); vgl. diese Z. **169**, 299 (1959). K. Cruse

Die Bestimmung von Zirkonium führen S. Shibata, Y. Ishiguro und T. Matsumae[1] spektrophotometrisch mit *Neothoron* [2-(o-Arsonophenyl-azo)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure] durch. Al, Mg, Cu, Fe, Ce, Ti, U, Zn sowie Acetat, Sulfat und Chlorid stören nicht, wohl aber stören Th, Nb, Ta, Citrat, Tartrat, Oxalat, Phosphat und Perchlorat. Gleichbleibende Extinktion wird bei p_H 1,6—2,0 nach 1 Std erreicht. 2 ml einer 0,1%igen wäßrigen Neothoronlösung reichen aus, um 0,45 mg Zr komplex zu binden, ein größerer Überschuß führt zu verminderter Extinktion. Die Nachweisempfindlichkeit wird mit 0,94 μg Zr/cm^2 angegeben. — *Arbeitsweise für die Untersuchung von Magnesiumlegierungen* (Beleganalysen für 0,01—0,9% Zr). 1 g Probegut wird in 20 ml Salzsäure (1 + 1) gelöst. Die kalte Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert und in einem Meßkolben auf 200 ml mit Wasser verdünnt. 10 ml hiervon werden in einen 25 ml-Meßkolben gegeben, der 5 ml Pufferlösung (0,2 n Salzsäure + 0,2 n NaCl-Lösung) und 2 ml 0,1%ige Neothoronlösung enthält. Nach 1 Std bestimmt man die Extinktion der Lösung in

einer 1 cm-Küvette bei 578 nm. Als Vergleich dient eine nach der Vorschrift behandelte Zr-freie Magnesiumlösung. Als Eichsubstanz wird Zirkoniumsulfat benutzt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 384—387 (1960). Government Ind. Res. Inst. Nagoya (Japan). A. Stetter

Eine schnelle und quantitative Abtrennung des ^{95}Zr und ^{95}Nb von anderen langlebigen Spaltprodukten kann nach A. C. Leaf[1] durch Anionenaustausch aus flußsaurer Lösung erzielt werden. — *Arbeitsweise.* Nach Zusatz von Zr-, Nb- und Ce-Trägern zur Lösung der Spaltprodukte werden mit Ammoniaklösung die Hydroxide ausgefällt und durch Zugabe von 0,3 n Flußsäure wieder gelöst. Das dabei niedergeschlagene CeF_3 wird abzentrifugiert und mit 2 mal 5 ml 0,3 n Flußsäure gewaschen; die Lösung und die Waschflüssigkeit gibt man auf eine Säule von Dowex-1-X4 (F^-) (7 mm ∅, 100 mm lang) und wäscht mit 20 ml 3 m Flußsäure nach. Die nur noch ^{95}Zr und ^{95}Nb enthaltende Austauscherkolonne wird umgedreht, das Harz in ein Bohrlochröhrchen gestoßen und in einem NaJ(Tl)-Kristall mit angeschlossenem 256-Kanal-γ-Spektrometer gemessen. — Durch diese Arbeitsweise wird eine ^{95}Zr-^{95}Nb-Ausbeute von 99,5% mit einer Standardabweichung von 0,7% erhalten. Die ^{137}Cs- und ^{144}Ce-Aktivitäten werden auf 0,1% ihres Ausgangswertes reduziert, ^{106}Ru auf 4,4%. — Fe^{3+} und Al^{3+} werden unter den Versuchsbedingungen nur schwach vom Austauscher gebunden und können mit 4—5 Kolonnenvolumina Elutionsmittel vollständig ausgewaschen werden. U^{6+} dagegen wird stark adsorbiert und verdrängt Zr und Nb vom Kopf der Kolonne, so daß bei Anwesenheit größerer U-Mengen (> 200 mg) eine Verschlechterung der Zählgeometrie und, als Folge davon, ein Absinken der Zählraten eintritt.

[1] Talanta (London) **6**, 265—272 (1960). General Electric Co., Hanford Atomic Products Operation, Richland, Wash. (USA). K. H. Neeb

Über die chromatographische Trennung von Zirkonium und Hafnium am Kationenaustauscher berichten I. N. Marov, V. K. Beljaeva, A. N. Ermakov und D. I. Rjabčikov[1] in Fortsetzung früherer Untersuchungen[2]. Die schärfste Trennung (Verff. kontrollieren die Trennung mit Hilfe zugesetzter radioaktiver Isotope) wird erzielt, wenn als Desorbens eine Lösung verwendet wird, welche 0,025 molar an Citronensäure und 1 molar an Perchlorsäure oder Salpetersäure ist. Untersuchungen über die Komplexfestigkeit von Komplexen der beiden Metalle mit Mineralsäure ergaben folgende Reihenfolge: $H_2SO_4 \gg HCl > HNO_3$. $HClO_4$ gibt keine oder nur sehr unbeständige Komplexe. Bei großer Beladung des Austauschers nimmt die Trennleistung stark ab; Verff. führen dies auf die Bildung polymerer Zirkoniumverbindungen und deren Einfluß auf die Reaktivität des Hafniums zurück.

[1] Ž. neorg. Chim. **5**, 2844—2847 (1960) [Russisch]. Vernadskij-Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. UdSSR. — [2] Rjabčikov, D. I., A. N. Ermakov, V. K. Beljaeva u. I. N. Marov: Ž. neorg. Chim. (russisch) **4**, 1814 (1959); **5**, 1051 (1960). H. Wunderlich

Die Abtrennung des Hafniums von Zirkonium am Kationenaustauscher und seine anschließende Bestimmung beschreiben auch G. M. Kolosova, Yuan-Pan Čen und M. M. Senjavin[1]. Eine Lösung der beiden Elemente wird in 0,65—0,7 n Schwefelsäure auf einer Ionenaustauschersäule (Kationit „KU 2 Ch 12") gut getrennt, wobei der Gehalt an Hafnium mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode im Eluat bestimmt werden kann: Die Probe wird unter Erwärmen in Schwefelsäure/Flußsäure gelöst und zur Trockne eingeengt. Die nun vorliegenden Sulfate

der beiden Elemente werden mit konz. Salzsäure aufgenommen. Aus dieser Lösung werden die beiden Elemente als Hydroxide ausgefällt, mit Wasser gewaschen und in 10 ml 2 n Salpetersäure gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine genau abgemessene Menge einer Lösung des radioaktiven Isotopes ^{181}Hf ($t_{1/2} = 46$ Tage). Die Lösung wird dann mit etwa 1 g des Kationenaustauschers vermischt und in eine Säule gegeben (⌀ 10 mm), welche bereits 10 g des Austauschers enthält. Man wäscht mit 0,7 n Schwefelsäure nach (40 ml/Std) und mißt die Radioaktivität des Eluates, aus welcher dann der Gehalt an Hafnium in der üblichen Weise berechnet wird. Der Zeitaufwand für die chromatographische Trennung beträgt etwa 20 Std. Die Fehlerbreite beträgt bei Gehalten unter 1% etwa 10%, bei größeren Gehalten 3—5%.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 364—366 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. H. Wunderlich

Stickstoffwassersäure liefert nach J. Mašek[1] bei der Polarographie in stark schwefelsaurem Medium eine deutliche Reduktionswelle, die zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden kann. Die dazu verwendete Hg-Tropfelektrode hat die Charakteristik $m = 2{,}84$ mg/sec, $t = 3{,}68$ sec in 15 m Schwefelsäure; die Höhe der Hg-Säule beträgt 64 cm, das Potential $-1{,}0$ V gemessen gegen Hg_2SO_4-Elektrode in 17 m Schwefelsäure (S.M.S.E.). Gelöster Sauerstoff wird durch einen Stickstoffstrom entfernt, wobei eine Waschflasche mit der gleichen Lösung, wie sie im Analysengefäß enthalten ist vorgeschaltet werden muß. Die Höhe des Grenzstromes der HN_3 ist eine lineare Funktion ihrer Konzentration innerhalb weiter Konzentrationsgrenzen ($1 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ m). Die Welle entwickelt sich am besten in 15 m Schwefelsäure; bei Anwesenheit von störendem Nitrat muß die H_2SO_4-Konzentration auf 12 m gesenkt werden, es stört dann nur noch Nitrit. Zu beachten ist, daß bei der Eichung und bei anderen vergleichenden Messungen mit dem gleichen Volumen zugefügter Probelösung gearbeitet wird. Im Original wird der Mechanismus der Elektrodenreaktion diskutiert.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 3137—3142 (1960). Polarograph. Inst. Tschechoslov. Akad. Wiss., Prag (ČSSR). R. Fresenius

Bei der Bestimmung von Nitraten mit Phenolsulfonsäure können *Stickstoffverluste* bis zu 50% auftreten, wenn gleichzeitig Ammoniumionen in ähnlichen Mengen vorliegen. F. B. Hora und P. J. Webber[1] vermuten, daß der Stickstoffverlust durch entstehendes Nitramid verursacht wird, welches in Distickstoffoxid zerfällt. Nitramid bildet sich beim Eindampfen aus der in der Phenolsulfonsäure enthaltenen Schwefelsäure und den Ammoniumionen. Durch Versetzen der Probe, die Nitrat neben Ammonium enthält, mit 0,1 ml 30%iger wäßriger Kalilauge vor dem Eindampfen, kann die Fehlerquelle beseitigt werden. Die Verwendung von Ammoniumhydroxid statt Kalilauge ist nicht zu empfehlen.

[1] Analyst **85**, 567—569 (1960). Dep. Botany, Univ. Reading, Berks. (England). Annemarie Hollstein

Die Bestimmung von Hypophosphit und Phosphit neben Phosphat beschreiben T. D. Verbickaja und N. K. Romanova[1]. Hypophosphit läßt sich entweder durch Umsatz mit Eisen(III)-ammoniumsulfat und anschließender Bestimmung der gebildeten Eisen(II)-ionen oder photometrisch nach Reaktion mit Ammoniummolybdat bestimmen. Phosphit wird mit Natriumvanadat oder Kaliumdichromat oxydiert und der Überschuß des Oxydationsmittels durch Titration mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung bestimmt. — *a) Volumetrische Bestimmung von Hypophosphit.* Zu der Probe gibt man die dreifache Menge an Eisen(III)-ammoniumsulfat,

10 ml Salzsäure (1:1) und füllt mit Wasser zu 50 ml auf. Die Lösung wird 20 min gekocht und nach Abkühlen mit 15 ml Schwefelsäure (1:1) und 3—5 ml konz. Phosphorsäure versetzt. Dann titriert man mit 0,1 n Natriumvanadatlösung [oder 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung] unter Verwendung von Diphenylaminosulfonat (bzw. Ferroin) als Redoxindicator. Phosphate stören nicht, wenn das Molverhältnis $PO_4^{3-}/Fe^{3+} < 4{,}5$ bleibt. Phosphit stört nicht. Die Resultate sind auf $\pm 1{,}3\%$ genau. — *b) Photometrische Hypophosphitbestimmung.* Zu der etwa 50 μg Phosphor in 1 ml enthaltenden Probelösung gibt man 25 ml Wasser, 6,5 ml 5 n Schwefelsäure und 5 ml einer 5%igen wäßrigen Lösung von Ammoniummolybdat. Dann erhitzt man 2 Std zum Sieden, füllt nach Abkühlen auf 100 ml auf und bestimmt die Extinktion der blaugefärbten Lösung unter Verwendung eines Rotfilters. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven. Im Konzentrationsbereich 0,05 bis 0,5 mg KH_2PO_2/100 ml ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Die Analysenfehler betragen −7 bis +3%. Phosphite stören nicht, wenn weniger als 0,7 mg/50 ml vorhanden sind. Phosphorsäure muß zuvor durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat abgetrennt werden. — *c) Bestimmung des Phosphitgehaltes.* Die Probelösung wird mit 10 ml 5 n Schwefelsäure, etwa dem doppelten Überschuß des Oxydationsmittels (0,1 n Kaliumdichromat- oder Natriumvanadatlösung) und 2 ml einer 5%igen Lösung von Silbersulfat in 96%iger Schwefelsäure versetzt. Man füllt mit Wasser auf etwa 50 ml auf und erhitzt auf dem Wasserbad am Rückflußkühler (20 min bei Verwendung von Vanadat, 1 Std bei Verwendung von Dichromat). Zu der abgekühlten Lösung gibt man dann 2—3 ml konz. Phosphorsäure, 10 ml Schwefelsäure (1:1) sowie 3—5 Tr. einer 0,5%igen Lösung von Diphenylaminosulfonat in Wasser und titriert den Überschuß des Oxydationsmittels mit 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung zurück. In Gegenwart von Hypophosphit bestimmt man in einem Teil der Probe die Summe Phosphit + Hypophosphit wie beschrieben mit Vanadat, in einem anderen Teil der Probe das Hypophosphit allein mit Eisen(III)-salz. Der Phosphitgehalt ergibt sich aus der Differenz. In Anwesenheit organischer Substanzen (z. B. Citronensäure, Essigsäure, Oxalsäure) bestimmt man in einem Teil der Probe den Gehalt an Hypophosphit wie unter a) bzw. b) beschrieben, in einem anderen Teil ermittelt man den Gehalt an Phosphit jodometrisch.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 818—820 (1960) [Russisch]. H. Wunderlich

Arsen. W. B. Swann, J. F. Hazel und W. M. McNabb[1] haben zeigen können, daß sich dreiwertiges Arsen auch in alkalischer Lösung polarographisch an der Tropfelektrode reduzieren läßt, wenn in einer Grundlösung gearbeitet wird, die Lithiumchlorid (0,1 m) und Lithiumhydroxid (0,01 m) enthält (p_H 12). In $1 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen erhält man dann eine irreversible, gut ausgebildete Diffusionsstufe bei −1,88 V gegen eine Ag-AgCl-Elektrode, deren Höhe dem Gehalt linear proportional ist. Es wird bei 30° C gearbeitet und das Polarogramm bei −1,75 V beginnend aufgenommen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1064—1065 (1960). Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa. (USA). K. Cruse

Antimon. Gh. Ciuhandu[1] hat sein früher[2] beschriebenes Verfahren zur photometrischen Bestimmung von Antimon dahin abgeändert, daß die Überführung des Antimons in SbH_3 nicht mehr mit Zink und Säure, sondern durch Reduktion an einer Bleikathode erfolgt. Die weitere Arbeitsweise, nämlich das Einleiten des Antimonwasserstoffs in eine alkalische Lösung der Silberverbindung der p-Sulfamidbenzoesäure (SSB) und die Photometrie des entstandenen intensiv gefärbten Silbersols, ist die gleiche wie früher. — *Ausführung.* Als Elektrolysezelle

(Abb. 1) dient ein U-Rohr von 12 mm Innen-⌀ und 70 mm Schenkellänge. Die Kathode, ein Bleiblech von 0,16 mm Stärke, wird vor jeder Benutzung oberflächlich gereinigt, indem man es 20—30 sec in 2 n Salpetersäure taucht, mit Wasser wäscht, zwischen Filtrierpapier trocknet und dann mit einem Wattetampon auf einem Uhrglas glättet. Anode ist ein Platinblech von 1,3 cm^2 Oberfläche. Eine 12 V-Akkumulatorenbatterie bildet die Stromquelle. Der an der Kathode entwickelte SbH_3-haltige Wasserstoff passiert einen mit 0,01—0,02 ml 5%iger Bleiacetatlösung befeuchteten Filtrierpapierpfropfen und tritt dann durch eine nicht zu enge Capillare direkt in die in der Proberöhre (9 mm ⌀) befindliche, mit Eis gekühlte SSB-Lösung[3] ein. Die Anodengase gehen ebenfalls durch einen Filtrierpapierpfropfen und eine weite Capillare in vorgelegtes Wasser, dessen Säulenhöhe mit Hilfe des Niveaurohrs so eingestellt wird, daß die Flüssigkeit während der Elektrolyse in beiden Schenkeln der Elektrolysezelle gleich hoch steht. Die zu untersuchende Lösung soll 1—120 μg Sb in 10 ml 2 n Schwefelsäure enthalten. Die Capillare wird mit Wasser gefüllt, der Strom wird eingeschaltet und dann erst wird die Capillare in die SSB-Lösung getaucht, womit verhindert wird, daß das SbH_3 bereits an der Innenwand der Capillare reagiert. Bei einer Stromstärke von 1 A (Stromdichte 0,155 A/cm^2) erwärmt sich die Flüssigkeit während der etwa 1 Std dauernden Elektrolyse auf ungefähr 80° C. Die Farbmessung mit dem Pulfrich-Photometer, Filter S42, soll unmittelbar nach Beendigung der Elektrolyse erfolgen, da sich die Farbintensität der Lösung alsbald ändert. Die Eichkurve ist bis etwa 40 μg Sb/10 ml 2 n Schwefelsäure nahezu eine Gerade, bei höheren Konzentrationen nimmt die Farbintensität rascher zu als die Konzentration.

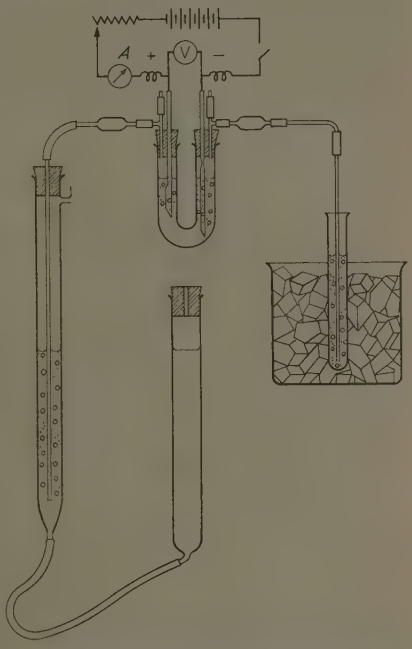


Abb. 1. Apparat zur Antimonbestimmung nach CIUHANDU

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 530—532 (1960) [Rumänisch]. (Mit dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.) Inst. f. Hygiene, Timişoara (Rumänien). — [2] CIUHANDU, GH., u. M. ROCSIN: diese Z. **174**, 118 (1960). — [3] Herstellung siehe CIUHANDU, GH., u. M. ROCSIN: diese Z. **172**, 268 (1960). A. KURTENACKER

Wismut. Nach H. ONISHI und N. ISHIWATARI[1] lassen sich *10—80 µg Wismut* auf ± 10% genau mit *Xylenolorange* als Reagens bestimmen. Blei und Thallium stören die Wismutbestimmung nicht; Zirkonium, Thorium und Eisen stören, lassen sich aber mit Ascorbinsäure und Natriumfluorid maskieren. Niob kann mit Perchlorsäure und Salpetersäure, Zinn und Antimon können mit

Perchlor-, Bromwasserstoff- und Salzsäure abgeraucht werden. Silber fällt mit Ascorbinsäure aus und kann abfiltriert werden. Molybdän darf nicht in Mengen über 50 μg anwesend sein. — *Arbeitsweise.* Man versetzt die verdünnt salpetersaure Probelösung im 25 ml-Meßkolben mit Salpetersäure bis nach dem Auffüllen zur Marke die Lösung 0,08—0,12 n an Salpetersäure wird (gegebenenfalls muß mit Natronlauge neutralisiert werden). Nach dem Verdünnen mit 15 ml Wasser fügt man 1 ml 10%ige Ascorbinsäurelösung und nach 5 min 1 ml 0,1%ige Natriumfluoridlösung sowie 1 ml 0,1%ige Reagenslösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und photometriert in 1 cm-Zellen bei 530 nm ($\varepsilon_{molar} = 1{,}6 \cdot 10^4$).

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 1581—1584 (1960). Jap. Atom. Energy Res. Inst., Tokai, Ibaraki-ken (Japan). KLAUS BRODERSEN

Zur volumetrischen Bestimmung von Wismut verwendet N. K. DUTT[1] die Reaktion mit *Dalzin* (Diallyl-dithio-carbamido-hydrazin). Dieses bildet mit Wismut einen intensiv orangefarbenen Niederschlag, der teilweise in Wasser und weitgehend in Aceton löslich ist. Diese Lösung läßt sich quantitativ mit ÄDTA titrieren. — *Ausführung.* Eine Probelösung, die 10—50 mg Wismut enthält, wird auf 50 ml verdünnt und mit verd. Salpetersäure auf p_H 1,5—2 gebracht. Man versetzt mit einem geringen Überschuß an Reagenslösung (1%ig in Aceton) und löst den Niederschlag in 25 ml Aceton. Die Titration erfolgt mit 0,01 m Na_2-ÄDTA-Lösung bis zur Farblosigkeit des Titrationsgemisches. — Der Fehler liegt für Wismutmengen zwischen 12,5 und 50 mg zwischen $-0{,}18$ und $+0{,}05$ mg. — Elemente wie Kupfer, Quecksilber, Blei und Silber, die bei niedrigerem p_H-Wert mit Dalzin ausfallen, stören die Reaktion. Dagegen haben Alkalien, Erdalkalien, Mg, Ni, Zn, Al und Fe (in Gegenwart von Ascorbinsäure) keinen Einfluß.

[1] Indian J. appl. Chem. **23**, 109 (1960). Inorg. Chem. Labs., Univ. Colleges Sci. Technol., Calcutta (Indien). ANNEMARIE HOLLSTEIN

Wismut, Thorium. Für die früher beschriebenen maßanalytischen Bestimmungsverfahren von Wismut[1] und Thorium[2] mit $K_4Fe(CN)_6$-Lösung empfehlen H. BASIŃSKA und K. ORYLSKA[3] jetzt die Verwendung von *3,3'-Dimethylnaphthidin* als Redox-Indicator, mit dem die Farbumschläge schärfer erfaßt werden können als mit dem vorher benutzten o-Dianisidin. — Bei der Bi-Bestimmung wird die annähernd 0,05—0,5 g Bi enthaltende Wismutnitratlösung mit 0,5 n Kalilauge bis zum Auftreten einer beständigen Trübung neutralisiert. Diese Trübung wird durch Zugabe von 1,5—2 ml Eisessig beseitigt. Man versetzt die Lösung dann mit 1 Tr. 1%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung und 3 Tr. Indicatorlösung (0,2 g 3,3'-Dimethylnaphthidin in 100 ml siedendem Eisessig gelöst) und titriert die intensiv violett gefärbte Lösung mit 0,1 m Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung[1] bis zum scharfen Farbumschlag nach Gelbgrün. — Zur Th-Bestimmung wird die annähernd 0,06—1,3 g Th als Nitrat enthaltende Lösung zu einem Volumen von 25 ml mit Wasser verdünnt, dann mit 1 Tr. 1%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung und 2 Tr. Indicatorlösung versetzt und mit 0,1 m $K_4Fe(CN)_6$-Lösung bis zum Farbumschlag Violett-Graugrün titriert. Die Bi- und die Th-Bestimmung sind in 10—15 min ausführbar. Die Analysenergebnisse sind durchschnittlich um etwa 0,5% relativ höher als die bei der gewichtsanalytischen bzw. potentiometrischen Bi- und Th-Bestimmung erhaltenen Zahlen.

[1] BASIŃSKA, H., u. K. ORYLSKA: Chem. analit. (Warszawa) **4**, 523 (1959); vgl. diese Z. **176**, 370 (1960). — [2] BASIŃSKA, H., u. K. PRZYBYSZEWSKA: Chem. analit. (Warszawa) **4**, 791 (1959); vgl. diese Z. **178**, 362 (1961). — [3] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 711—714 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrk. anorg. Chem., Univ. Toruń (Polen). M. HŘIVNÁČ

Die Bestimmung von Schwefel in Gegenwart des als Vulkanisationsbeschleuniger verwendeten Mercaptobenzthiazols führen P. K. Chatterjee, D. Banerjee und A. K. Sircar[1] amperometrisch aus. Der Schwefel wird nach der Methode von O. Lorenz und E. Echte[2] in KSCN übergeführt. Dazu wird die Lösung des Schwefels in Alkohol oder Alkohol/Benzol (3:2) mit einem Überschuß an KCN in Wasser vermischt und 2 Std am Rückfluß gekocht. Benzol wird im Vakuum abgezogen und der Überschuß an KCN nach Zusatz von Essigsäure im Vakuum abdestilliert. Die Mischung von KSCN und Beschleuniger wird mit dest. Wasser aufgenommen, wobei nur KSCN gelöst wird. Ein aliquoter Teil der KSCN-Lösung wird amperometrisch mit $AgNO_3$-Lösung unter Verwendung einer rotierenden Platinelektrode gegen eine — über eine KNO_3-Agar/KNO_3/KCl-Agar-Brücke angeschlossene — Kalomelbezugselektrode titriert. Ein Zusatz von 0,01% Gelatine zur Probelösung dient zur Maximumunterdrückung. Die Bestimmung der Beschleuniger in der Mischung erfolgt nach einem früher veröffentlichten Verfahren[3].

[1] J. sci. indust. Res., B, **19**, 403—405 (1960). Dep. of Macromolecules, Indian Assoc. Cultivat. Sci., Calcutta (Indien). — [2] Kautschuk u. Gummi **6** (12), W. T. 300 (1956). — [3] Chatterjee, P. K., D. Banerjee u. A. K. Sircar: R. I. Trans., (im Druck). R. Fresenius

Zur Sulfatbestimmung versetzen E. I. Vail, V. A. Kremer und A. P. Mirnaja[1] die Probelösung (25%ig an Äthanol, Aceton o. ä.) mit einem Überschuß an Bleiacetatlösung und titrieren mit 0,05 m Thioacetamidlösung oder Na_2S-Lösung bei potentiometrischer Endpunktsanzeige den Überschuß an Bleiionen zurück. Der Titer der Maßlösungen wird gegen metallisches Blei eingestellt. — *Ausführung.* Die schwach salzsaure Lösung wird auf einen Gehalt von etwa 25% Äthanol gebracht und mit einem genau abgemessenen Überschuß einer 0,1 n Bleiacetat- oder Bleinitratlösung versetzt. Dann gibt man noch $^1/_4$ des Volumens der zugesetzten Bleisalzlösung an Äthanol hinzu, rührt gut um und läßt 5—10 min stehen. Nach dem Filtrieren wäscht man Filter und Rückstand mit 25%igem Äthanol und gibt die Waschwässer zu dem Filtrat. Diese Lösung wird schwach essigsauer (ca. 2%ig) eingestellt. Man fügt nun 7 ml 10%iger Hydrazinhydratlösung je 20 ml Lösung zu und titriert potentiometrisch unter Verwendung einer Silbersulfidelektrode (Herstellung[2]) und Kalomelelektrode mit 0,05 m Thioacetamidlösung den Überschuß an Bleiionen zurück. — Die nach diesem Verfahren erhaltenen Analysenwerte zeigen im Bereich von 4,8—14,4 mg SO_4^{2-} maximal 0,4 mg Abweichung vom theoretischen Wert.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 369—370 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. „Ukrvodgeo" u. Berginstitut, Charkov (UdSSR). — [2] Kremer, V. A., u. E. I. Vail: Zavodskaja Laborat. **23**, 146 (1957); vgl. diese Z. **158**, 31 (1957). H. Wunderlich

Zum empfindlichen Nachweis von Sulfat- und Pyrosulfationen in der Papierchromatographie empfiehlt R. Rudnicki[1] die Verwendung des Molybdatreagenses von Hanes und Isherwood[2] (1 g Ammoniummolybdat in 85 ml Wasser gelöst und mit 10 ml 1 n Salzsäure und 5 ml 60%iger Perchlorsäure versetzt). Es entstehen Molybdosulfatkomplexe, die im UV-Licht zu Molybdosulfatblau reduziert werden. Die Blaufärbung ist auch gegen Ammoniakdämpfe beständig. 1—2 μg Sulfat oder Pyrosulfat/0,01 ml Probe sind auf diese Art nachweisbar. Sulfite, Pyrosulfite und Thiosulfate reagieren ähnlich, aber viel weniger empfindlich. Durch Behandeln des trockenen Chromatogramms mit Bromdämpfen (Oxydation zu Sulfat) kann die Nachweisempfindlichkeit erhöht werden. Anionen der Phosphorsäuren (Ortho-, Pyro-, Tri-, Trimeta-, Hypophosphorsäure) und der phosphorigen Säure verhalten sich wie die Sulfat- und Pyrosulfatanionen, die Unterscheidung ist aber auf Grund der Unterschiede in den R_f-Werten der einzelnen Substanzen und

der klaren Trennung der Flecken auf dem Chromatogramm zuverlässig möglich. — *Ausführung.* Man bringt die zu untersuchenden Proben (etwa 0,01 ml) auf Streifen von Whatman-Papier Nr. 3, das vorher mit Salzsäure (1:1) behandelt und dann mit Wasser Cl^--frei gewaschen worden ist. Chromatographiert wird aufsteigend mit Lösungsmittelgemischen, die üblicherweise zur Trennung der Anionen der verschiedenen Phosphorsäuren dienen[3]. Dazu gehören unter anderem die Gemische Isopropanol-Wasser-20%ige Trichloressigsäure-25%iges Ammoniak (70:10:20:0,3) oder Isobutanol-Äthanol-Wasser-25%iges Ammoniak (150:190:225:3). Nach 12stündiger Laufzeit bei 16° C wird das Chromatogramm getrocknet und unmittelbar darauf mit dem Molybdatreagens besprüht. Man trocknet dann im heißen Luftstrom und bestrahlt einige Minuten später mit dem Licht einer Quarzlampe. Es färben sich zunächst die Substanzflecken blaugrün, dann aber das ganze Papier blau. Man beläßt das Papier bis zum nächsten Tag am Tageslicht und setzt es dann Ammoniakdämpfen aus, wobei sich das Papier mit Ausnahme der Substanzflecken entfärbt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 769—774 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem. Techn. Hochsch. Warszawa (Polen). — [2] Hanes, C. S., u. F. A. Isherwood: Nature (London) **164**, 1107 (1949). — [3] Vgl. u. a. diese Z. **149**, 278—287 (1956). M. Hřivnáč

Einen mikrokristalloskopischen Nachweis von Sulfat-, Sulfit- und Thiosulfationen beschreibt V. G. Silničenko[1]. Als Reagens dient die Tetrathioharnstoffverbindung des Platins $[Pt(SCN_2H_4)_4]Cl_2$, die aus Thioharnstoff und K_2PtCl_4 dargestellt wird. Man verwendet eine 1—1,5%ige wäßrige Lösung des Salzes. Sie gibt mit Sulfationen (Grenzkonzentration 0,0002 Mol/l) kreuzförmige Kristalle von $[Pt(SCN_2H_4)_4]SO_4$, mit Sulfitionen (0,002 Mole/l) nadelförmige Kristalle von $[Pt(SCN_2H_4)_3SO_3]$, mit Thiosulfationen (0,001 Mole/l) größere Nadeln von $[Pt(SCN_2H_4)_3S_2O_3]$ oder andere Formen (Abbildungen im Original). Die Verbindungen sind in Gemischen auch nebeneinander zu erkennen.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 755—757 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vulkanologisches Labor., Akad. Wiss. Moskau (UdSSR). O. Gautsch

Selen. *Zur spektralanalytischen Bestimmung von Selen in pulverförmigen Proben* (0,001—5% Se) beschreiben O. F. Česnokov und V. S. Suchnevič[1] eine Variante der von anderen Autoren verwendeten Methode, bei welcher die pulverförmige Probe in die Bogenstrecke eingeblasen wird[2]. Die Analysenbedingungen sind: Elektrodenabstand 6 mm, Stromstärke 30—35 Amp., Spannung 220 V, Belichtungszeit 2 min, Spaltbreite 0,03 mm, Spektrograph „ISP-28", Verbrauch an Probematerial 1,6 g. Die Auswertung der Linien erfolgt gegen den Untergrund in Liniennähe als innerem Standard. Es wurden folgende Linien (in Å) zur Auswertung herangezogen (in Klammern die empfohlenen Konzentrationsbereiche): 1960,91 (0,003—0,3%); 1993 (0,3—5%); 2039,85 (0,001—0,1%) (wird von mehr als 2,5% Tellur gestört!); 2062,79 (0,003—0,1%) und 2074,79 (0,1—3%). Der mittlere relative Fehler beträgt etwa 10%. In 8 Std können von zwei Arbeitskräften etwa 130 Bestimmungen durchgeführt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1372 (1960) [Russisch]. Geolog. Verwaltung, Krasnojarsk (UdSSR). — [2] Rusanov, A. K., u. T. I. Tarasova: Ž. anal. Chim. (russ.) **10**, 267 (1955); Rusanov, A. K., u. V. G. Chitrov: Chem. analit. (Warszawa) **3**, 369 (1958); vgl. diese Z. **151**, 195 (1956); **172**, 363 (1960). H. Wunderlich

Photometrische Bestimmung von Tellur mit Bismuthiol(II). Tellur bildet mit Bismuthiol(II) eine gelbe Komplexverbindung, die luftfrei aufbewahrt 3 Std stabil ist und deren Färbung nach Extraktion mit Benzol photometrisch ausgewertet

werden kann. Die Reaktion ist empfindlich und in Gegenwart von ÄDTA spezifisch. Auf dieser Tatsache beruht das von J. Jankovský und O. Kšir[1] entwickelte Verfahren zur Bestimmung von *Tellurmengen bis 0,01%* *in Erzen* direkt nach dem Aufschluß mit Schwefelsäure. — *Arbeitsweise.* In einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben versetzt man 1 g der auf 200 mesh zerkleinerten Probe unter Schütteln mit 7 ml konz. Schwefelsäure, bedeckt den Kolben mit einem Uhrglas, erhitzt zunächst schwach während 5 min auf einem Sandbad und bringt dann die Probe unter gelegentlichem Rühren zum Kochen. Der Lösungsvorgang ist beendet, wenn die Mischung eine leichte Färbung angenommen und sich ein Teil des sublimierten Schwefels am Hals des Kolbens abgesetzt hat. Nach etwa 30 min läßt man abkühlen, versetzt vorsichtig mit 50 ml Wasser und kocht während 10 min, bis sich die löslichen Sulfate gelöst haben. Die Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, dieser aufgefüllt und geschüttelt. Man filtriert durch ein trockenes, hartes Filter und verwirft die ersten Milliliter. Nach Pipettieren von 10 ml des klaren Filtrates in einen 100 ml-Scheidetrichter verdünnt man auf etwa 50 ml mit dest. Wasser, versetzt mit 5 ml 10%iger ÄDTA-Lösung und 5 Tr. 0,1%iger Thymolblaulösung und neutralisiert mit Ammoniak (1:1) auf einen gelben Farbton. Danach werden 10 ml Acetatpufferlösung (123 g wasserfreies Natriumacetat gelöst in 200 ml kochendem Wasser, mit 485 ml Eisessig versetzt, aufgefüllt auf 1000 ml) und 3 ml Bismuthiollösung (1 g Kalium-5-mercapto-3-phenyl-2-thiol-1,3,4-thiadiazolon-2 in 100 ml, 5 min gesättigt mit sauerstofffreiem Stickstoff) zugefügt und die Lösung während 1 min mit 10 ml Benzol extrahiert. Man überführt die Benzolschicht in einen kleinen Trichter, in dessen Stiel sich ein Pfropfen aus Glaswolle befindet und fängt das Filtrat direkt in trockenen 2 cm-Küvetten auf. Man mißt gegen Wasser unter Verwendung eines Violett-Filters bei 415 nm. — Liegt Tellur in *Mengen unter 0,001%* in der Probe vor, so muß es durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid isoliert werden. Zu diesem Zweck überführt man die Aufschlußlösung in ein 250 ml-Becherglas, verdünnt auf ein Gesamtvolumen von 70—80 ml (Ausspülen des Aufschlußgefäßes), versetzt mit 10 ml Salzsäure (1:1) und filtriert Verunreinigungen von Silber oder Thallium ab. Nach Verdünnen des Filtrates auf 100—120 ml fügt man 1 ml Selendioxidlösung (0,14 g/100 ml) hinzu, kocht, fällt durch tropfenweise Zugabe von Zinn(II)-chloridlösung (50 g in 40 ml Salzsäure 1:1 gekocht bis die Lösung klar ist, aufgefüllt auf 100 ml) bis die gelbe Farbe von Eisen(III)-chlorid verschwindet und versetzt mit 1 ml im Überschuß. Das mit einem Uhrglas bedeckte Becherglas wird während 3—4 Std im Wasserbad erwärmt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man filtriert den Selenniederschlag durch einen Porzellanfiltertiegel, wäscht mit Salzsäure (1:9, enthält 1 ml 50%iger Zinn(II)-chloridlösung/l) und zum Schluß mit Wasser. Der Niederschlag wird mit 5 ml konz. Bromwasserstoffsäure und 3—5 Tr. Perhydrol versetzt. Nach vollständigem Lösen filtriert man in das Originalbecherglas und spült den Filtertiegel mit 5 ml Bromwasserstoffsäure, einigen Tropfen Perhydrol und zuletzt mit Wasser. Das Filtrat wird mit 1 ml Salzsäure (1:1) auf einem Wasserbad eingedampft, mit wenig Wasser verdünnt, mit 5 ml Bromwasserstoffsäure und 3 bis 5 Tr. Perhydrol versetzt und erneut bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingedampft. Die abgekühlte und verdünnte Lösung wird in einem 100 ml-Scheidetrichter auf 50 ml verdünnt, mit 0,5 ml Salzsäure (1:1), 1 ml 10%iger ÄDTA-Lösung versetzt und wie beschrieben weiterverarbeitet. Ist Silber in dem Erz enthalten, so wird die Probe erst 10 min nach Zugabe der Pufferlösung mit dem Reagens versetzt. Ein Blindwert ist in gleicher Weise zu ermitteln. — Gestört wird die Bestimmung durch Gold, Silber, Quecksilber(II), Osmium, Thallium, Palladium und Platin, die mit Bismuthiol(II) Niederschläge bilden. Größere Mengen dieser Elemente müssen vor der Bestimmung von Tellur

beseitigt werden. In Gegenwart von Fluorid, Tartrat, Citrat und Dithionit werden zu niedrige Tellurwerte ermittelt.

[1] Talanta (London) **5**, 238—249 (1960). Inst. f. Erzforsch. Prag (ČSSR).
ANNEMARIE HOLLSTEIN

Zur Bestimmung geringer Fluoridgehalte in Flüssigkeiten haben S. A. BARTKIEWICZ und J. W. ROBINSON[1] die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur konstruiert. Sie setzt sich aus einem Probenbehälter, einem Beckman-Sauerstoff-Wasserstoff-Brenner, einem elektrisch beheizten Ofen und einem Absorptionsrohr zusammen. — *Ausführung.* Der Ofen wird auf 600°C erhitzt, wobei man den Sauerstoffdruck im Brenner auf 0,2—0,35 at und den Wasserstoffdruck auf 0,035 at steigert. Sollte unter diesen Bedingungen keine sofortige Zündung stattfinden, so stellt man Wasserstoff, dann Sauerstoff ab, erhöht die Temperatur des Ofens und wiederholt den

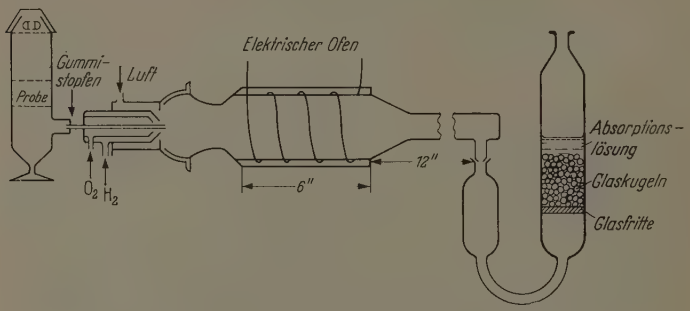


Abb. 1. Apparatur zur Fluoridbestimmung nach BARTKIEWICZ u. ROBINSON

Vorgang. Nach der Zündung wird die elektrische Beheizung abgestellt und der Sauerstoff- und Wasserstoffdruck auf 0,7 bzw. 0,105 at eingestellt. Ein Luftstrom von 10—15 l/min ist ausreichend. — Man gießt die Analysenprobe in den Probenhalter, wägt und bringt den Halter nach der Zündung an den Brenner. Ist eine ausreichende Menge der Probe verbrannt, wird der Probenhalter von dem Brenner gelöst und erneut gewogen. Für Proben, die 100 ppm Fluorid enthalten, werden 15 g verbrauchte Probelösung als angemessen betrachtet. — Das Fluorid in dem Absorptionsrohr kann nach den üblichen Methoden (Thoriumnitrat) bestimmt werden. Eine colorimetrische Bestimmung mit *3-Aminomethyl-alizarin-N-N-diessigsäure* ist nur für Mengen bis 10 ppm geeignet; bei höherem Fluoridgehalt wird die Färbung ausgebleicht. Da verschiedene Metalle (Al, Fe, Ni, V, B, Cu) die Reaktion stören, empfehlen die Autoren die colorimetrische Methode für die Bestimmung von Fluorid in Erdöl-Fraktionen nicht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 427—431 (1960). Esso Standard Oil Comp., Louisiana Div., Baton Rouge, La. (USA). ANNEMARIE HOLLSTEIN

Über die Anwendung und die Wirkungsweise von Phloroglucin als Indicator bei der mercurimetrischen Chlorionenbestimmung in stark salpetersaurer Lösung haben B. D. BEREZIN und L. G. POGODINA[1] eingehende Untersuchungen durchgeführt. Der Indicator setzt sich mit Hg^{2+} nach dem folgenden Schema ins Gleichgewicht: $C_6H_3(OH)_3 + 3\,Hg^{2+} + 3\,H_2O \rightleftharpoons [C_6H_3(OHgOH)_3] + 6\,H^+$. Der Titrationsfehler hängt somit stark vom p_H-Wert ab. Glucose und Harnstoff beeinflussen die

Bestimmung nicht. Die Gleichgewichtskonstante beträgt zwischen 20° C und 25° C $(5{,}5 \pm 1{,}6) \cdot 10^{15}$. Mit Hilfe der Konstanten ist eine Abschätzung der Korrekturen bei verschiedenen Titrationsbedingungen möglich.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1347—1351 (1960) [Russisch]. Chem.-technol. Inst., Ivanov (UdSSR). O. Gautsch

Die potentiometrische Titration von Bromid mit Hypochlorit[1] und deren Störungen durch Sulfat- und Chloridionen untersucht V. S. Ogienko[2]: Sulfationen üben keinen merkbaren Einfluß auf die Analyse aus, lediglich eine geringe Abnahme des Potentialsprungs im Äquivalenzpunkt ist zu beobachten. Bei der Titration in Gegenwart von Chloridionen können folgende Reaktionen ablaufen: 1. $2\,Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2\,Cl^-$ und 2. $Br^- + Cl_2 \rightarrow BrCl + Cl^-$. Bei Chloridgehalten von weniger als 15 g/l entspricht der auftretende Potentialsprung der Reaktion 1, bei Gehalten über 60 g/l der Reaktion 2. Die Unterdrückung des Potentialsprungs, welcher der Gl. (1) entspricht, bei größeren Chloridkonzentrationen führt Verf. auf die Bildung des Komplexes $(Br_2Cl)^-$ zurück. Verf. empfiehlt deshalb, die Bromidtitration mit Hypochlorit stets in Gegenwart großer Chloridmengen (> 60 g/l) durchzuführen, um sicher zu sein, daß die Umsetzung nach Gl. (2) abläuft.

[1] Čirkov, S. K.: Zavodskaja Laborat. **4**, 402 (1935). — [2] Ž. prikl. Chim. **33**, 2486—2490 (1960) [Russisch]. Staatl. Univ. Irkutsk (UdSSR).
H. Wunderlich

Eine Mikromethode zur Bestimmung von Bromid und Jodid in Mengen von 1—30 μg in wäßriger Lösung auch nach der papierchromatographischen Trennung, empfehlen A. J. Hłyńczak, J. S. Knypl und R. Antoszewski[1]. — Zur *Ausführung* imprägniert man ein Whatman-Papier Nr. 1 mit einer 0,1%igen Lösung von Silbernitrat, klatscht ihren Überschuß ab und trocknet. Dann sättigt man das getrocknete Papier mit einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von Kaliumarsenat und spült dreimal mit dest. Wasser[2]. Das so vorbereitete Reagenspapier ist im Dunkeln aufzubewahren. Die zu prüfende Lösung von p_H 7 trägt man in Mengen von 0,05—0,5 ml derart auf, daß sich die Flecken nicht zu weit ausbreiten. Dazu legt man das Papier (Streifen oder Rundfilter) auf eine hydrophobierte Glastafel oder auf das Chromatographiertischchen. Handelt es sich um die Jodid- und Bromidbestimmung nach chromatographischer Trennung, so verwendet man zur quantitativen Übertragung des Salzes auf das Reagenspapier eine bereits früher[3] beschriebene Einrichtung. Bei direktem Auftrag der zu analysierenden Lösung mit der Pipette auf das Reagenspapier wäscht man den Flecken mit 0,1—0,2 dest. Wasser aus und trocknet das Papier. Dann setzt man es für einige Minuten UV- oder starkem weißem Licht aus, taucht es für etwa 5—10 sec in einen photographischen Entwickler (Illford 1D2), spült mit Wasser kurz ab und legt es in ein saures Fixiermittel ein. Die dem Gehalt an Bromid oder Jodid proportionale Fleckengröße ermittelt man nach einer Kopiermethode auf Millimeter-Pauspapier oder durch photographische Vergrößerung des Fleckens. Die Werte liest man aus Eichkurven ab. Die Analysenfehler überschreiten nicht $\pm 5\%$. — Die Methode ist auch bei Vorliegen von ^{131}J, ^{82}Br und ^{80}Br anwendbar.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 407—411 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Physiol., Medizin. Akad., u. Inst. Physiol. d. Pflanzen, Univ. Łódź (Polen). — [2] Antoszewski, R., u. J. S. Knypl: Mikrochim. Acta **1960**, 325; Chem. analit. (Warszawa) **5**, 11 (1960); vgl. diese Z. **179**, 373 (1961). — [3] Knypl, J. S., u. R. Antoszewski: Anal. chim. Acta **22**, 297 (1960); vgl. diese Z. **178**, 380 (1961); Antoszewski, R., u. J. S. Knypl: Diese Z. **169**, 269 (1959). Siehe auch Fußn. 2.
H. Freytag

Lösungsmitteleffekte bei der Elektro-Oxydation von Jodid. R. T. Iwamoto[1] hat in einer kurzen Mitteilung auf den Einfluß des Lösungsmittels auf die *chronopotentiometrisch* bestimmten $E_{1/4}$-Potentiale bei Oxydation von Jodidionen in Lösungen mit $NaClO_4$ (0,1 m) als Leitsalz hingewiesen. Während die Oxydation in Wasser, Methanol, 1-Butanol, 2-Propanol und Eisessig in einer einzigen einelektronigen Stufe erfolgt, werden ebenso wie in Acetonitril auch in Äthylenglykol, Aceton, Essigsäureanhydrid, 1,2-Dimethoxyäthan, Dimethylsulfoxid und Pyridin zweistufige Oxydationen festgestellt, die in Acetonitril (wie bekannt) aus einer zwei- und einer einelektronigen Reaktion bestehen, in Pyridin aber in erster Stufe die Bildung von J_2 und von J^+ in 2. Stufe anzeigen. In gemischten Lösungsmitteln (Aceton-Wasser, Äthylenglykol-Dimethoxyäthan, beide 1:1) werden ebenfalls 2 Stufen erhalten, in Aceton-Wassermischungen bis hinauf zu 60–70% Wasser.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 955 (1959). Dep. Chem., Univ. Lawrence, Kan. (USA).
K. Cruse

Eisen. *Über die maßanalytische Bestimmung kleiner Eisenmengen* berichten V. P. Hirsjärvi, B. Salovius und M. Uosukainen[1]. Aus den unter gleichen Bedingungen wie früher[2] durchgeführten Versuchen geht hervor, daß man 1 mg Eisen(III) in 2 n schwefelsaurer Lösung neben gleichen Mengen Co und Mn sowie 80 mg Ca und 0,08 n H_3PO_4 durch Titration mit Quecksilber(I)-nitratlösung in Gegenwart von Ammoniumthiocyanat bestimmen kann, wenn der von der Schwefelsäure bedingte Fehler berücksichtigt wird. Das Verfahren kann daher auch zur *Eisenbestimmung in phosphatarmen Futtermittelgemischen* benutzt werden, wenn in der Aufschlußlösung vorhandenes Cu entfernt und der Gehalt an Schwefelsäure bestimmt wird.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 534–538. Staatl. agrikulturchem. Lab., Helsinki (Finnland). — [2] Hirsjärvi, V. P., B. Salovius u. M. Uosukainen: Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 220; vgl. diese Z. **179**, 381 (1961). L. J. Ottendorfer

Die coulometrische Titration von Eisen(II) mit elektrolytisch erzeugtem Brom läßt sich nach Versuchen von T. Takahashi und H. Sakurai[1] in Acetatpufferlösung sehr viel besser durchführen als in schwefelsaurer Lösung, in der die Reaktionsgeschwindigkeit unbefriedigend ist. — *Vorschrift.* Am besten werden 100 ml Grundlösung (0,1 m an KBr, 1 n an Essigsäure, 0,2 n an Natronlauge) 5 min mit Stickstoff begast und zunächst durch kurze Elektrolyse (2 sec) mit konstantem Strom (etwa 10 Milliamp.) potentiometrisch auf Abwesenheit reagierender Verunreinigungen geprüft (die EMK muß unverzüglich ansteigen). Dann wird die Probe zugesetzt und Brom erzeugt [an Platin 20×20 mm gegen eine durch Diaphragma getrennte Platinkathode (Spirale) in 15%iger Ammoniumsulfatlösung] und der Titrationsfortschritt an der gegen eine Kalomelelektrode geschalteten Platinindicatorelektrode (15×15 mm) abgelesen. Der Stromfluß wird durch eine Uhr integriert. Die Apparatur, auch der Stromgenerator und das Röhrenvoltmeter sind im Original genau angegeben. Bei Verwendung eines „Titrierfaktors" von 0,9466 beträgt der Fehler bei Analyse von 8,8–88 · 10^{-3} Äquivalenten ± 1%. Mit Dead stop-Endpunktsbestimmung werden stets zu hohe Ergebnisse erhalten (~5%).

[1] Talanta (London) **5**, 205–212 (1960). Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo (Japan). K. Cruse

Die Verwendung von Zimtsäure zur gravimetrischen Bestimmung von Eisen, Aluminium und Chrom neben Mangan, Nickel, Kobalt und Zink beschreiben E. A. Ostroumov und I. I. Volkov[1]. Die Fällung erfolgt in der Hitze aus schwach

salzsaurer Lösung (p_H 5—5,1) in Gegenwart von Ammoniumchlorid durch Zugabe des Ammoniumsalzes der Zimtsäure. Zu 60 ml der sauren Probelösung (etwa 0,1 g der Sesquioxide enthaltend) gibt man 10—15 g Ammoniumchlorid, neutralisiert mit Ammoniak und gibt dann 2—3 Tr. konz. Salzsäure hinzu. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und dabei tropfenweise mit 20 ml einer Lösung des Ammoniumsalzes der Zimtsäure (ca. 5%ig bezogen auf Zimtsäure) versetzt. Man läßt noch 2—3 min sieden und stellt dann den Kolben für 1—1½ Std auf ein Wasserbad. Dann dekantiert man durch ein Weißbandfilter ab und schlämmt den Bodensatz im Fällungsgefäß zweimal mit Waschlösung auf (10 g Ammoniumchlorid und 20 ml Reagens zu 100 ml aufgefüllt). Dann filtriert man ab und wäscht mit etwa 0,5%iger heißer Reagenslösung nach. Der Niederschlag wird getrocknet und verascht. Aus den mitgeteilten Analysenwerten geht hervor, daß Mangan, Zink, Nickel und Kobalt höchstens in Spuren mitgefällt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 719—722 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Oceanologie, Akad. Wiss. Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

Die Trennung und Bestimmung von Eisen, Titan und Aluminium führen V. P. Živopiscev und A. A. Minin[1] mit Diantipyrylmethan (DAM) durch. Die gelbe Verbindung mit Eisen(III) kann man aus stark salzsaurer Lösung mit Chloroform extrahieren, während Titan und Aluminium in der wäßrigen Phase bleiben. Durch Zugabe von Ammoniumrhodanid kann man auch diese Elemente trennen und photometrisch bzw. gravimetrisch bestimmen. Die photometrischen Bestimmungen werden durch Fluoride, Phosphate und kleine Mengen Kieselsäure nicht beeinträchtigt. Die Verfahren können zur Bestimmung von Fe und Ti in Titanomagnetit, Titankonzentraten, Legierungen u. ä. dienen. 1—2 μg Ti/ml Lösung werden noch erfaßt. — *Ausführung.* Man macht die Lösung der Probe 5—6 n salzsauer, schüttelt mit 10—25 ml Chloroform und 0,5—0,7 g DAM, läßt 5—6 min stehen, filtriert die abgetrennte Chloroformschicht durch trockenen, faserigen Asbest und mißt die Farbe der Lösung hinter Blaufilter. Bei größerem Eisengehalt ist die gravimetrische Bestimmung vorzuziehen. Dazu schließt man an die erste Ausschüttelung eine zweite mit 10—15 ml $CHCl_3$ und 0,2—0,3 g DAM an, vereinigt die Extrakte, bringt das Eisen durch zweimaliges Ausschütteln mit je 50—60 ml Wasser in die wäßrige Phase, fällt hier mit Ammoniak und bringt schließlich als Fe_2O_3 zur Wägung. — Zur colorimetrischen Titanbestimmung versetzt man die im Scheidetrichter verbliebene stark saure Lösung oder einen aliquoten Teil davon in einem Meßkolben mit DAM bis zur Endkonzentration von 2%, füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt wie bei Eisen hinter Blaufilter. Zur gravimetrischen Bestimmung größerer Titangehalte versetzt man die stark saure Lösung im Scheidetrichter mit 10—15 ml $CHCl_3$, 1 g DAM und 20 ml 20%iger NH_4SCN-Lösung, trennt die organische Schicht ab und wiederholt das Ausschütteln mit 10 ml $CHCl_3$. Die vereinigten Auszüge werden mit dem gleichen Volumen Äthanol und mit Ammoniak in kleinem Überschuß versetzt schwach erwärmt, worauf man den Titanhydroxydniederschlag abfiltriert, glüht und als TiO_2 wägt. — In dem Rest der stark sauren wäßrigen Phase wird Aluminium bestimmt, wobei aber auf etwa vorhandene andere Elemente (Mn, Cr, Ni, Erdalkali- und Alkalimetalle) Rücksicht zu nehmen ist.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1346—1347 (1960) [Russisch]. Univ. Perm (UdSSR). O. Gautsch

Eine voltammetrische Bestimmung geringster Nickelmengen durch anodische Auflösung wurde von M. M. Nicholson[1] angegeben. 10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-8}$ m Ni-Lösungen lassen sich danach in folgender Weise analysieren: In eine H-Zelle mit Glasfritte zwischen den Elektrodenräumen und mit Stickstoffzuleitung zu jedem Raum werden die in Glas eingeschmolzene und horizontal geschliffene Platindrahtelektrode

(0,013 cm^2) in 0,1 m Kaliumrhodanidlösung und eine Ag-AgCNS-Bezugselektrode eingesetzt, die selbst durch eine zweite Glasfritte abgeschlossen ist und 0,01 m Kaliumrhodanidlösung mit Kaliumnitrat (0,1 m) enthält, während der umgebende Elektrodenraum mit Leitsalzlösung (0,1 m Kaliumrhodanidlösung) gefüllt ist. Die Platinelektrode wird zuvor poliert und in Salpetersäure (1:1) gereinigt. Bei 25,00 $\pm$ 0,03° C wird dann nach Zugabe der Nickellösung bei konstantem Stickstoffstrom (74 ml/min) das Nickel bei 0,90 V gegen die Bezugselektrode auf dem Platin niedergeschlagen (möglichst in 500 μCoulomb entsprechender Menge), anschließend mit 50,0 mV/sec in positiver Richtung voltammetriert bei gleichzeitiger Kompensation des Zellwiderstands (4,5 KOhm)[2]. Die Strom-Spannungskurve wird planimetriert. — Die Durchführung der Analyse sehr verdünnter Ni-Lösungen verlangt besondere Sorgfalt und ist ausführlich bezüglich aller Fehlermöglichkeiten behandelt. Reproduzierbare Analysenergebnisse werden noch bei Anwesenheit von 0,006 μg Ni (3 ppb!) erhalten.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1058—1062 (1960). Humble Oil & Refining Co., Baytown, Tex. (USA). — [2] Nicholson, M. M.: J. Amer. chem. Soc. **79**, 7 (1957). K. Cruse

Rhodium kann nach F. Pantani und P. G. Desideri[1] als *Thioharnstoffkomplex* polarographisch bestimmt werden, wenn die Komplexlösung durch 10 min langes Erhitzen auf dem Wasserbad stabilisiert wurde. In 0,5 m KCl-Lösung und nach Durchperlen von Stickstoff liefert das Polarogramm eine gute Diffusionsstromstufe bei —0,4 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Das Halbstufenpotential dieser dreielektronigen Reduktionsstufe wird allerdings sowohl vom Thioharnstoffzusatz wie vom p_H-Wert, sowie von einer Zugabe an Gelatine (die grundsätzlich nicht erforderlich ist) beeinflußt, doch behindern diese Einflüsse die Analyse nicht. Gearbeitet wird bei 25° C, da die Stufe bei höheren Temperaturen um 5 mV je Grad zu edleren Potentialen verschoben wird und bei etwa 60° C fast mit der anodischen Thioharnstoffstufe zusammenfällt. — Die Diffusionsstromkonstante wird zu 5,10 erhalten (in 0,2 m Thioharnstofflösung). — Rh kann neben dem 8fachen Gehalt an Iridium auf 2—3% genau bestimmt werden. Platin muß entfernt werden, Palladium liefert eine zweite zur Simultanbestimmung geeignete Stufe.

[1] Talanta (London) **5**, 69—74 (1960). Inst. analyt. Chem., Univ. Florenz (Italien). K. Cruse

Bestimmung von Palladium und seine Trennung von Nickel, Zink und Kupfer. N. K. Dutt und K. P. Sen Sarma[1] bestimmen Palladium mit *Diallyldithio-carbamido-hydrazin (Dalzin)*. Mit diesem Reagens wird Palladium aus heißer Lösung bei einem p_H-Wert zwischen 3,1 und 4,5 quantitativ gefällt unter Bildung eines Komplexes mit der Zusammensetzung $Pd(C_8H_{12}N_4S_2)H_2O$. — Quecksilber, Silber und Kupfer stören die Reaktion. Letzteres kann durch komplexe Bindung an ÄDTA ausgeschaltet werden, während man Palladium bei einem p_H unter 4,5 fällt. — Liegen Zink und Nickel neben Palladium in einer Probe vor, so können sie beide im Filtrat der Palladiumfällung mit den üblichen Reagentien bestimmt werden. — *Ausführung der Palladiumbestimmung.* Eine Palladiumchloridlösung (30—60 mg Palladium) wird mit Ammoniak neutralisiert, auf etwa 100 ml verdünnt und der gewünschte p_H-Wert mit frisch bereiteter Citronensäurelösung gestellt. Nach Erhitzen der Lösung im Wasserbad versetzt man unter Rühren mit 25 ml 1%iger heißer alkoholischer Reagenslösung, läßt den gebildeten ziegelroten Niederschlag absitzen und filtriert durch einen gewogenen Glasfiltertiegel. Nach Auswaschen des Niederschlages mit heißem Wasser und Aceton wird bei 105° C getrocknet (Palladiumfaktor 0,3022).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 531—533 (1960). Dep. Chem., Univ. College Sci., Calcutta (Indien). Annemarie Hollstein

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Die gaschromatographische Prüfung von Amylalkohol auf seine Eignung als Reagens zur butyrometrischen Fettbestimmung nach Gerber empfehlen H. Hänni und W. Ritter[1]. Der Amylalkohol wird zumeist aus dem Fuselöl gewonnen, das außerdem noch zahlreiche isomere Amylalkohole enthält, die bei der Destillation oft nicht genügend abgetrennt werden. Zur Fettbestimmung am besten geeignet ist ein Amylalkohol, der möglichst *nur 3-Methylbutanol-1(Isoamylalkohol)* enthält. Pentanol-1(n-Amylalkohol), 2-Methylbutanol-1 und n-Hexanol geben bei der Fettbestimmung die gleichen Werte und dürfen deshalb anwesend sein. Die sekundären und tertiären Isomeren jedoch, wie 2,2-Dimethylpropanol-1, Pentanol-2, Pentanol-3, 2-Methylbutanol-3 und 2-Methylbutanol-2, verursachen höhere Fettwerte (in dieser Reihenfolge ansteigende Fehler 1—7%). Zur *gaschromatographischen Erkennung der störenden Isomeren* werden 0,0005—0,002 ml des unverd. Alkohols in 20 min an einem Perkin Elmer-Fraktometer 116 mit Säule K bei 85° C, 2 Atm. Heliumdruck und 8 V Detektorspannung chromatographiert. Es gibt nur einen Stoff, der mit dem 3-Methylbutanol-1 zusammenfällt; das ist das 2-Methylbutanol-1, das aber nicht stört. — Auf *Furfurol* muß mit konz. Schwefelsäure gesondert geprüft werden, da es unter den hier benutzten gaschromatographischen Bedingungen eine zu lange Laufzeit hat.

[1] Milchwissenschaft **16**, 24—30 (1961). Eidgen. Milchwirtschaftl. Versuchsanstalt Liebefeld (Schweiz). Margot Zimmermann

Zur Trennung und Identifizierung der organischen Säuren des Kleehonigs isolieren E. E. Stinson, M. H. Subers, J. Petty und J. W. White jr.[1] die Säuren mittels Ionenaustauscher und trennen sie mittels Verteilungschromatographie an Kieselsäure und mittels Ionenaustauschchromatographie. Die verschiedenen Säuren werden durch Papierchromatographie mit 6 Lösungsmittelsystemen, Infrarotspektroskopie der Natriumsalze und Darstellung von Derivaten identifiziert. Mit Sicherheit wurden auf diese Weise nachgewiesen: *Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Pyroglutaminsäure, Äpfelsäure, Citronensäure* und *Gluconsäure*. Gluconsäure war die wichtigste Säure dieses Honigs.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **89**, 6—12 (1960). Eastern Reg. Res. Lab., Philadelphia, Penn. (USA). R. Fresenius

Über die Identifizierung mehrerer Carbonylverbindungen in Äthanolextrakten von frischem Weißbrot berichten H. Ng, D. J. Reed und J. W. Pence[1]. Über die 2,4-Dinitrophenylhydrazone werden durch übliche analytische Verfahren nachgewiesen: *Acetaldehyd, Brenztraubensäureäthylester, Furfurol, Hexanal* und *2-Methylbutanal. Aceton, Methyläthylketon* und *Formaldehyd* werden mittels Papierchromatographie in drei verschiedenen Systemen und durch UV-Spektroskopie identifiziert. Isobutyraldehyd und n-Valeraldehyd, welche in Backdämpfen gefunden wurden, werden im Äthanolextrakt nicht nachgewiesen. — *Arbeitsweise.* 24 frische, noch warme 1 Pfund-Weißbrote (Backrezept im Original) werden in 20 l carbonylfreien absol. Äthanol eingetaucht und über Nacht bei 4° C stehen gelassen. Mit einem Rührer wird dann das Brot zerkleinert und die Suspension filtriert. Das alkoholische Filtrat wird zuerst durch eine 2,5×100 cm-Säule von Dowex 50 (H^+-Form, 20 bis 50 mesh), dann durch eine gleichgroße Säule von Amberlite IR-4B (OH^--Form) gegeben. Der Extrakt wird dann in $1^1/_2$—2 l-Portionen durch eine 35 cm-Vigreux-Kolonne destilliert, bis die vereinigten Rückstände etwa $1^1/_2$ l betragen. Dabei wird das Destillat in die gesätt. Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in einer Mischung von Äthanol-konz. Salzsäure (80:20) fließen gelassen, wobei man 50 ml auf je

3 l Destillat verwendet. Diese Mischung wird durch Destillation auf $1^1/_2$ l und auf dem Wasserbad weiter eingeengt. Hierbei scheidet sich ein Niederschlag der 2,4-Dinitrophenylhydrazone ab. Der $1^1/_2$ l-Rückstand der ersten Destillation wird ebenfalls weiter durch Destillieren eingeengt, bis der Rückstand anfängt dunkel zu werden, dabei wird das Destillat in einer zweiten Portion 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Reagens gesammelt. Nach Stehenlassen über Nacht werden die Niederschläge getrennt abfiltriert, gewaschen und an der Luft langsam getrocknet. Die Filtrate werden bei Zimmertemperatur eine Woche stehen gelassen und Zweitniederschläge ebenfalls abfiltriert. Die Niederschläge werden an drei verschiedenen chromatographischen Kolonnen analysiert. 1. System: Nach der Methode von E. L. Pippen, E. J. Eyring und M. Nonaka[2] mit einer Säule von einer Mischung aus 2:1 Gew.-Teilen Kieselsäure-Celite, Probe in Chloroform gelöst, Gradientelution mit Äther/Skellysolve F-Mischungen, Ätherkonzentration ansteigend. — 2. System: Nach L. L. Ramsey und W. I. Patterson[3]. Dazu werden 6—8 ml Nitromethan und 10 g aktivierte Kieselsäure mit Mörser und Pistill gemahlen und mit Skellysolve B zu einem Brei verrührt und in eine 9 mm ∅-Säule gegeben. — 3. System: 9 mm ∅-Säule von nichtaktivierter Kieselsäure (Mallinckrodt Nr. 2847, p.a., 100 mesh) in 3:7 (v/v) Benzol-Skellysolve B. Mit demselben Gemisch wird unter Stickstoffdruck entwickelt. — Außerdem werden die papierchromatographischen Methoden von M. Nonaka, E. L. Pippen und G. F. Bailey[4]; E. Sundt und M. Winter[5]; R. Ellis, A. M. Gaddis und G. T. Currie[6] verwendet. Von jedem Papierchromatogramm werden die UV-Spektren direkt nach Nonaka[4] gemessen.

[1] Cereal Chem. **37**, 638—645 (1960). Western Reg. Res. Lab., Agricult. Res. Service, U.S. Dep. of Agricult., Albany, Calif. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 1305 (1957); vgl. diese Z. **162**, 442 (1958). — [3] J. Assoc. off. Agric. Chemists **29**, 337 (1946); vgl. diese Z. **131**, 219 (1950). — [4] Analyt. Chemistry **31**, 875 (1959); vgl. diese Z. **173**, 268 (1960). — [5] Analyt. Chemistry **29**, 851 (1957); vgl. diese Z. **160**, 52 (1958). — [6] Analyt. Chemistry **30**, 475 (1958); vgl. diese Z. **167**, 128 (1959).

R. Fresenius

Die Methylenblau-Reduktionsprobe zur Qualitätsbestimmung von Milch unterzieht M. Busse[1] einer kritischen Prüfung. Danach besteht ein strenger, quantitativer Zusammenhang zwischen Stoffumsatz und MB-Reduktion. Der Prozentsatz des Wasserstoffs, der dem Intermediärstoffwechsel für die MB-Reduktion entzogen wird, ist für jede Bakterienart eine bestimmte charakteristische Größe. Die maximale MB-Reduktion tritt bei maximaler Wachstumsgeschwindigkeit auf. Die tatsächlich beobachteten Entfärbungszeiten sind das Produkt aus spezifischem Reduktionsvermögen und Vermehrungsgeschwindigkeit. Von den milchwirtschaftlich wichtigen Organismen haben, abgesehen von den Sporenbildnern, die Milchsäurestreptokokken das höchste spezifische Reduktionsvermögen. E. coli weist nur unter besonders günstigen Bedingungen ein ähnlich hohes Reduktionsvermögen auf; es ist aber bei diesem Organismus sehr stark konzentrations- und entwicklungsabhängig, so daß sich die Reduktionszeit bei gleicher Organismenzahl gegenüber den Streptokokken erheblich verlängert. Die hygienisch und produktionstechnisch unliebsamen Bakterien wie die coliformen Keime bzw. die aeroben und anaeroben Sporenbildner werden mit der Reduktionsprobe nicht erfaßt, weil ihre Vermehrung zu langsam vor sich geht. Deshalb ist die Reduktionsprobe nicht als Test für die Qualität hinsichtlich der hygienischen Beschaffenheit und der Verwendbarkeit geeignet.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **113**, 464—472 (1960). Bakteriol. Inst., Süddeutsche Versuchs- u. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Weihenstephan.

R. Fresenius

Für die Kochsalzbestimmung in Butter gibt die *Deutsche Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Milch, Milchprodukte und Molkereihilfsstoffe*[1] folgende Einheitsmethode an: Die für die Untersuchung bestimmte Probe wird ohne durchzumischen auf 18—20° C gebracht. Dann wägt man 5 g Butter genau in einen 200 ml-Erlenmeyer-Kolben ein, gibt 100 ml kochendes dest. Wasser darauf und schwenkt um. Nach Abkühlen auf 50—55° C werden 2 ml 5%ige Kaliumchromatlösung und, falls es sich um Sauerrahmbutter handelt (p_H unter 6,5), etwa 0,1 g Calciumcarbonat zugegeben. Man mischt gut durch und titriert unter Umschütteln mit 0,1 n Silbernitratlösung auf einen rötlich-braunen Farbton, der $^1/_2$ min bestehen bleiben muß. Ein Blindversuch wird ebenso durchgeführt. Die höchstzulässige Abweichung bei Doppelbestimmungen beträgt 0,06% Kochsalz.

[1] Milchwissenschaft **16**, 33—34 (1961). MARGOT ZIMMERMANN

Vitamine. *Die Problematik chemischer Vitaminbestimmungsmethoden* diskutiert B. GASSMANN[1], wobei sowohl allgemeine als auch die den speziellen Methoden anhaftenden Fehler und deren Korrektur beschrieben werden. Auch wird die Auswertung der Meßergebnisse und die Bewertung biologischer und chemisch-physikalischer Bestimmungsmethoden erörtert.

[1] Nahrung **4**, 98—115 (1960). Inst. f. Ernährung, Potsdam-Rehbrücke.
R. FRESENIUS

Die zum mikrobiologischen Nachweis von B-Vitaminen im Institut für Ernährung in Potsdam-Rehbrücke seit Jahren benutzten und zufriedenstellenden Verfahren sind von H. HAENEL[1] in Form von Arbeitsvorschriften und Einzelbemerkungen zusammengestellt worden. In der Einleitung werden allgemeine Betrachtungen über Empfindlichkeit, Spezifität, Reproduzierbarkeit und Störungsfaktoren mikrobiologischer Methoden mitgeteilt, es folgen Kapitel über Züchtung und Auswahl der verwendeten Bakterienstämme, über die verschiedenen Nachweisverfahren und Rezepturen und mit einem Verzeichnis der benötigten Reagentien. Eine Übersicht über das einschlägige Schrifttum und 37 Literaturzitate finden sich am Schluß des Aufsatzes.

[1] Nahrung **4**, 116—139 (1960). Inst. f. Ernährung, Potsdam-Rehbrücke.
R. FRESENIUS

Eine fluorimetrische Bestimmungsmethode für Pyridoxin (Vitamin B 6) in Mehl und Brot geben D. J. HENNESSY, A. M. STEINBERG, G. S. WILSON und W. P. KEAVENEY[1] an. Das Verfahren stützt sich auf eine früher von FUJITA[2] angegebene Vorschrift, die hier wesentlich vereinfacht worden ist. — *Ausführung.* 5 g Mehl werden mit 25 ml Wasser angerührt, mit weiteren 50 ml Wasser sowie 1 ml 3,6 n Schwefelsäure versetzt und 30 min auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Während der ersten 15 min wird kräftig gerührt. Man kühlt auf 50° C ab und gibt 2 ml 4 m Natriumacetatlösung zu. — Von Brot werden 50 g (mit Kruste) mit 300 ml Wasser im Mixer zerkleinert. 50 g dieses Breies werden mit 50 ml Wasser in einen 100 ml-Meßkolben gebracht. Dann setzt man 1 ml 3,6 n Schwefelsäure zu und behandelt wie bei Mehl. Inzwischen füllt man eine Ionenaustauscherkolonne (15×0,7 cm) mit aktiviertem Decalso, das wie folgt vorbereitet wird: 200 g Decalso (Permutit Co., New York, 60—80 mesh) werden 3mal mit je 1 Liter Wasser dekantiert. Dann übergießt man mit 3 l siedender 0,2 n Salzsäure und kocht 10 min. Der Überstand wird verworfen und die Säurebehandlung noch 5mal wiederholt, wobei Eisen und Aluminiumionen herausgelöst werden. Dann wäscht man mit 3mal je 2 l Wasser nach und füllt in die Säule ein. Durch diese Säule läßt man einen aliquoten Teil des Extraktes von 10, 15 oder 20 ml laufen und wäscht

mit 2mal 10 ml Wasser nach. In das 50 ml-Reservoir über der Säule gibt man jetzt 10 ml 0,22 n Schwefelsäure, und wenn diese ausgelaufen sind, noch weitere 10 ml und anschließend noch 5 ml. Die schwefelsauren Eluate werden in einem 25 ml-Meßkolben aufgefangen, mit 0,22 n Schwefelsäure aufgefüllt und durchgemischt. Je 10 ml dieser Lösung gibt man in 2 bei 22 ml markierte Gläser, setzt 1 ml Isopropylalkohol zu, kühlt in Eiswasser auf 0—2° C, versetzt mit 2 ml eiskalter 2%iger Kaliumpermanganatlösung und zerstört nach 50 sec den Überschuß mit 0,5 ml 3%iger Wasserstoffperoxidlösung. Eins der Gläser wird 2 min im kochenden Wasserbad erhitzt, in Eiswasser abgekühlt (0—2° C), mit 2 ml 9 n Salzsäure und 2 ml Komplexreagens (siehe unten) versetzt und mit 8 n Ammoniak auf 22 ml aufgefüllt (Blindlösung). In das 2. Glas gibt man 2 ml 9 n Salzsäure, erhitzt 12 min im siedenden Wasserbad, kühlt in Eiswasser ab, gibt 2 ml Komplexreagens zu und füllt mit 8 n Ammoniak auf. Man mißt die Fluorescenz von 15 ml dieser Lösung gegen 15 ml Blindlösung. Als Fluorescenzstandard dient eine Chininlösung in 0,1 n Schwefelsäure (1 μg/ml) oder ein Glasblock. Mit kristallinem Pyridoxin. HCl (0,5—5,0 μg/10 ml-Anteil) wird derselbe Arbeitsgang durchlaufen und so der Eichfaktor ermittelt. — *Komplexreagens.* 200 g ÄDTA und 200 g Kaliumnatriumtartrat werden in Wasser zu 1 Liter gelöst. Die Lösung wird 4mal mit je 20 g Aktivkohle (Norit A) 20 min gerührt und abgesaugt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 765—768 (1960). Dep. Chem., Fordham Univ., Bronx, N. Y. (USA). — [2] Fujita, A., K. Matsuura u. K. Fujino: J. Vitaminol. **1**, 267 (1955). Margot Zimmermann

Zum Nachweis von Diphenyl und o-Hydroxyphenylphenol in den Schalen von Citrusfrüchten gibt E. Bohm[1] eine leicht durchführbare *Arbeitsvorschrift* an. Die das ätherische Öl führende Schicht einer Citrusfrucht (250 g Frucht, von kleineren Früchten entsprechend mehr) wird dünn abgeschält und mit einem Mixapparat zerkleinert. Die zerkleinerte Masse wird zunächst mit 1 ml 25%iger Salzsäure gut durchgemischt, dann mit 50 ml Dichlormethan versetzt und unter Rückflußkühlung 5 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend stellt man den Kolben mit aufgesetztem Kühler zum Abkühlen in kaltes Wasser und filtriert dann durch ein mit einem Uhrglas bedecktes großes (18,5 cm) Faltenfilter (etwa 30—35 ml Filtrat). Zweimal je 10 ml (wasserfreies) Filtrat werden nun in passenden kleinen Abdampfschalen auf dem heißen Wasserbad (nur auf der heißen Platte) vorsichtig auf 2—1 ml eingeengt. Die so eingeengten Lösungen gibt man auf ein Uhrglas und läßt bei Zimmertemperatur Lösungsmittel und ätherische Öle vollständig abdunsten (3—4 Std). — Zum *Nachweis von o-Hydroxyphenylphenol* bedeckt man den festen Rückstand des einen Uhrglases mit einer Porzellankasserole, legt über die Kasserole zwecks Kühlung ein feuchtes Tuch und setzt diese Vorrichtung zur Sublimation so auf ein mäßig siedendes Wasserbad, daß (nach Abnahme des Verschlußdeckelchens, nicht aber der Ringe) der Wasserdampf das Uhrglas nur in kleiner Fläche beheizt. Nach 5 min Heizzeit nimmt man die Vorrichtung unverändert vom Wasserbad und läßt sie abkühlen. Dann erst wendet man die Kasserole um, gibt 5 ml einer Lösung von 23 Vol-Teilen 0,2 m Natriumboratlösung (12,4 g Borsäure, 100 ml n NaOH mit H_2O ad 1000 ml) und 27 Vol-Teilen 0,1 n Natronlauge, 0,05 ml einer 2%igen wäßrigen Lösung von 4-Aminoantipyrin und 0,1 ml 2%ige Kaliumcyanoferrat(III)-lösung hinzu. Bei Gegenwart von o-Hydroxyphenylphenol färbt sich die Lösung in sehr guter Empfindlichkeit rot. — Zum *Nachweis von Diphenyl* übergießt man den festen Rückstand des zweiten Uhrglases mit 0,5 ml 0,5 methanolischer Kalilauge (28 g KOH, 28 ml H_2O, Methanol ad 1000 ml) und läßt wiederum bei Zimmertemperatur eindunsten. Anschließend wird — genau wie oben beschrieben — der Rückstand der Sublimation

unterworfen. In die abgekühlte Kasserole läßt man tropfenweise Le-Rosen-Reagens (10 ml konz. Schwefelsäure + 0,2 ml 37%iges Formaldehyd) an der Wandung herunterfließen. Diphenyl gibt sich durch eine reine Blaufärbung zu erkennen.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **57**, 8—9 (1961). Öffentl. Untersuchungsamt der Stadt Hanau/Main. R. Fresenius

Die Bestimmung des Isopropylätherextraktes von Lebensmittelfarbstoffen, die für die Beurteilung der Reinheit von zugelassenen Farbstoffen, die stets wasserlöslich sind, eine große Rolle spielt, wird von H. Sulser und O. Högl[1] überprüft. Da die von der AOAC seinerzeit angegebene Vorschrift[2] keine übereinstimmenden Werte liefert, wird folgende *Arbeitsweise* ausgearbeitet. Zur *Reinigung des Isopropyläthers* wäscht man 1 Liter mit 2mal 100 ml etwa 0,5 n Natronlauge und anschließend mit 3mal 100 ml Wasser. — *Vorschrift.* 10 g des zu untersuchenden Farbstoffs werden in ein Becherglas eingewogen und mit 200 ml Wasser versetzt. Die Lösung wird gerührt oder auf der Maschine geschüttelt und schließlich durch Glaswolle filtriert. Dann schüttelt man in einem 500 ml-Scheidetrichter mit je 100 ml Isopropyläther je 1 min lang 2mal aus. Die Ätherextrakte sammelt man in einem 300 ml-Scheidetrichter. Den ersten Scheidetrichter und die Glaswolle wäscht man mit 10 ml frischem Äther nach. Die vereinigten Extrakte werden 5—6mal mit je 20 ml Wasser gewaschen, bis dieses farblos bleibt. Nun überführt man den Äther unter Nachspülen mit 10 ml frischem Äther in ein 600 ml-Becherglas und dunstet im Luftstrom auf einer 70—80° C warmen Heizplatte auf 40—50 ml ein. Hierfür wird eine besondere Anordnung benutzt, die aus der Heizplatte mit untergestelltem Mikrobrenner und darauf gestülpter Glasglocke besteht. Die Glasglocke trägt oben einen Gummistopfen mit 2 Glasröhrchen, durch deren eines Luft eingesaugt wird, während durch das andere die Luft mit den Ätherdämpfen mit einer Wasserstrahlpumpe laufend abgesaugt wird. Den so weit eingedampften Extrakt überführt man unter Nachspülen mit 10 ml frischem Äther in ein flaches, gewogenes Wägegläschen mit Schliff und dampft weiter zur Trockne ein. Dann läßt man noch etwa 5 min im Luftstrom auf der Heizplatte stehen. Das Wägegläschen wird noch für einige Stunden in einen evakuierten Exsiccator mit konz. Schwefelsäure gestellt, dann 15 min verschlossen neben die Waage gestellt und schließlich ausgewogen. Das Trocknen muß bis zur Erreichung einer Gewichtskonstanz von ± 0,5 mg wiederholt werden.

[1] Mitt.-Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **51**, 180—186 (1960). Lab. Eidgen. Gesundheitsamt Bern (Schweiz). — [2] Methods of Analysis of the AOAC, 8. Aufl. S. 733, Washington 1955. Margot Zimmermann

Eine Diskriminantenfunktion zur Feststellung von Honigtau, *der süßen Ausscheidung gewisser blattsaugender Insekten, im Honig* entwickeln K. C. Kirkwood, T. J. Mitchell und D. Smith[1]. Auf Grund der Analysen von 42 Honigen kommen Verff. zu der Funktion: $X = -8{,}3\,x_1 - 12{,}3\,x_2 + 1{,}4\,x_3$, in der x_1 der p_H-Wert des Honigs, x_2 der prozentuale Aschegehalt und x_3 der prozentuale Gehalt an reduzierenden Zuckern ist. Hat ein Honig einen X-Wert größer als 73,1, so kann er als Blütenhonig angesehen werden. Liegt der X-Wert aber unter 73,1, so kann das Vorhandensein von Honigtau angenommen werden. Je kleiner der X-Wert, desto größer ist der Gehalt an Honigtau im Honig. Honigtauhonige haben meist eine dunkle Farbe, einen wenig angenehmen Geschmack, ferner zeigen sie Rechtsdrehung, haben einen hohen Dextringehalt oder einen hohen Gehalt an freier Säure.

[1] Analyst **85**, 412—416 (1960). Dep. Chem. Techn., Royal Coll. Sci. Techn., Glasgow, C. 1 (Schottland). R. Fresenius

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Wasseruntersuchung. *Die Eignung der flammenphotometrischen Methode und der komplexometrischen Titration zu Routinebestimmungen von Spurenmengen Calcium in Kesselspeisewässern* haben W. Dziedzianowicz und R. Olędzka[1] vergleichend überprüft. Aus den Versuchen geht hervor, daß beide Verfahren zur Lösung der angeführten Aufgabe brauchbar sind. Die etwas geringere Genauigkeit der Resultate des flammenphotometrischen Verfahrens wird durch dessen höhere Empfindlichkeit und raschere Durchführbarkeit aufgewogen. — Die flammenphotometrischen Messungen erfolgen am Flammenphotometer von Zeiss, Modell III (Luftüberdruck 0,40 atü, Leuchtgasdruck 15 mm Wassersäule, Interferenzfilter Ca 63 J), das sich besonders für die Erfassung geringer Ca-Gehalte besser eignet als das Lange-Photometer, Modell V. Die Erfassungsgrenze des Apparats von etwa 0,25—1,0 mg-% Ca bei Verwendung wäßriger Lösungen der zu untersuchenden Proben kann durch Zusatz von n-Propanol zu den Lösungen (Optimalgehalt etwa 20% n-Propanol) annähernd um eine Größenordnung (bis zu 0,01—0,05 mg-% Ca) verbessert werden, ohne die anderen Arbeitsbedingungen des Apparats zu ändern. Die Eichung des Apparats geschieht durch wiederholte Analysen von Standardlösungen (krist. $CaCO_3$ in 2%iger Salzsäure gelöst; Anfangskonzentration 1000 mg-% Ca) im Bereich von 0,01—3,00 mg-% Ca, die immer je 20% n-Propanol enthalten. Die Reproduzierbarkeit der Galvanometeranzeigen beträgt etwa ± 5% (für die Konzentrationen um 1 mg-% Ca) bzw. $\pm 0{,}4$% (für die Konzentrationen um 10 mg-% Ca). Die Resultate stimmen mit den Ergebnissen des üblichen Gewichtsbestimmungsverfahrens gut überein. — Die komplexometrische Titration erfolgt am besten mit dem Indicator Methylthymolblau (Gemisch mit NaCl im Gewichtsverhältnis 1:100), der sich besonders für die Erfassung geringer Calciummengen (scharfer Farbumschlag, Beständigkeit in alkalischem Medium) bewährt hat. Man versetzt die zu analysierende Wasserprobe mit 25 ml 0,05 m Natronlauge und titriert nach Zusatz von 1—3 mg Indicatorgemisch mit 0,001 m ÄDTA-Lösung (Titer auf Zinkmetall gegen Eriochromschwarz T als Indicator eingestellt) (1 ml 0,001 m Maßlösung entspricht 0,04 mg Ca). Auf diese Art können Ca-Gehalte bis herab zu etwa 0,2 mg Ca (bei einer Grundkonzentration der Lösung von 1 mg-% Ca) genau erfaßt werden. Bei Ca-Gehalten unter diesem Wert weisen die Resultate schon eine beträchtliche Streuung (bis zu etwa 10%) auf.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 541—549 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Hauptamt für Maße, Warszawa, und Medizin. Akad., Warszawa (Polen).

M. Hřivnáč

Eine indirekte polarographische Methode der Sulfatbestimmung in Wasser beschreibt O. A. Ohlweiler[1]. Sulfat wird in 25%iger alkoholischer Lösung durch Zugabe von Bleinitrat ausgefällt und der Überschuß an Blei polarographisch bestimmt. Die Probe wird durch einen Kationenaustauscher (Amberlite IR-120, H-Form) von störenden Kationen befreit und zur Entfernung störender flüchtiger Säuren unter Zusatz von Salpetersäure und Kaliumnitrat eingeengt: 50 ml der entsalzten Wasserprobe werden mit 0,5 ml konz. Salpetersäure und 5 ml 0,1 m Kaliumnitratlösung versetzt. Man dampft bis zur Trockne ein, gibt zu dem Rückstand 10 ml 0,04%ige Gelatinelösung, 5 ml Äthanol und 5 ml einer 0,004 m Bleinitratlösung. Diese Lösung wird durch einen Wasserstoffstrom von Sauerstoff befreit und dann polarographiert. Der SO_4^{2-}-Gehalt wird an Hand einer Eichkurve ermittelt.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 723—725 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ingenieurschule, Porto Alegre, Rio Grande do Sul (Brasilien).

H. Wunderlich

Eine Bestimmung der Verunreinigungen im Kühlwasser des polnischen Reaktors WWR-S EWA wurde von K. Józefowicz und L. Adamski[1] durch γ-spektroskopische Untersuchungen vorgenommen. Als Meßgeräte dienten dabei ein Einkanal- und ein 100 Kanal-Impulshöhenanalysator, als Detektor in beiden Fällen ein NaJ(Tl)-Kristall. Zur Messung der kurzlebigen Nuclide wurde Kühlwasser aus dem Reaktortank direkt in eine auf den Kristall aufgesetzte, 300 ml fassende Kammer gepumpt, so daß die Messung 10 sec nach der Probenahme erfolgen konnte; in diesem Spektrum dominierten die γ-Linien von ^{16}N und ^{19}O. Eine zweite Messung der gleichen Probe, die nach 5 min Abklingzeit vorgenommen wurde, ergab die Anwesenheit von ^{24}Na, ^{56}Mn, ^{64}Cu und ^{27}Mg. Nach chemischer Abtrennung von der starken ^{24}Na-Aktivität durch Fällung mit $NH_4OH + H_2S$ (nach Zusatz inaktiver Träger) konnte weiter die Anwesenheit von ^{28}Al, ^{65}Ni, ^{59}Fe, ^{60}Co und ^{65}Zn festgestellt werden. Zur Bestimmung der langlebigen Nuclide wurden die Proben 10—14 Tage nach Entnahme durch die klassischen analytischen Gruppenfällungen aufgetrennt; in der H_2S-Gruppe konnte dann ^{124}Sb, in der NH_4OH-Gruppe ^{51}Cr, ^{54}Mn, ^{59}Fe und in der $(NH_4)_2S$-Gruppe ^{54}Mn, ^{60}Co und ^{65}Zn identifiziert werden. Alle nachgewiesenen Elemente sind als Korrosionsprodukte von Reaktorbauteilen in das Kühlwasser gelangt; Kernbrennstoff oder Spaltprodukte wurden in keinem Fall gefunden.

[1] Nukleonika (Warszawa) **5**, 617—628 (1960). Inst. Nucl. Res., Warszawa (Polen).
K. H. Neeb

Ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Nitrocyclohexan (I) in Abwässern von Caprolactambetrieben haben G. M. Vajnštejn und P. S. Papsueva[1] ausgearbeitet. — *Ausführung.* Man versetzt die Probelösung in einem 100 ml-Meßkolben mit 25 ml 1 n Natriumsulfat/Natriumsulfitlösung und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach etwa 10 min wird die Lösung entlüftet und das Polarogramm aufgenommen, wobei die Halbwertstufe für I bei etwa 1 Volt liegt (gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Auf diese Weise lassen sich 0,1—0,6 mg I/l bestimmen. Zur Bestimmung größerer Gehalte muß die Probe verdünnt werden. Der zulässige I-Gehalt im Abwasser beträgt 0,1 mg/l.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1095—1097 (1960) [Russisch]. Staatl. Inst. f. d. Stickstoffind. u. org. Syntheseprodukte (UdSSR). H. Wunderlich

Eisen, Stahl. *Zur polarographischen Bestimmung von Calcium in Eisen und in Stählen* geben S. Maekawa und Y. Yoneyama[1] folgende *Arbeitsvorschrift* an: Die Probe wird in Königswasser gelöst, nach dem Eindampfen wird die Kieselsäure entfernt. Aus der salzsauren Lösung wird dann das Eisen mit Butylacetat extrahiert, die wäßrige Phase mit Salpetersäure und Perchlorsäure abgeraucht und kalt verdünnt. Durch Elektrolyse dieser perchlorsauren Lösung an Quecksilber werden dann Mn, Cu und Fe-Reste entfernt, anschließend wird Calcium mit Oxalat gefällt. Die geglühte Fällung wird in Salzsäure aufgenommen, mit ÄDTA-Zinklösung nach Přibil[2] versetzt und die polarographische Ca-Bestimmung indirekt aus der Höhe der Zinkammin-Stufe bei $-1{,}38$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode vorgenommen. Bei Analyse von 3 g Probe lassen sich 10—300 ppm Calcium nach dieser Vorschrift auf 12% genau bestimmen.

[1] Jap. Analyst **9**, 811—815 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) The Japan Steel Works Ltd., Murora (Japan). — [2] Přibil, R., u. Z. Roubal: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 252 (1954); vgl. diese Z. **141**, 125 (1954).
K. Cruse

Die photometrische Bestimmung von Bor in Stählen läßt sich nach A. K. Babko und V. P. Marčenko[1] mit *Brillantgrün* (I) durchführen. I bildet, wie auch andere Farbstoffe mit Tetrafluoroboratanionen sehr beständige Komplexe, welche sich mit

organischen Lösungsmitteln aus wäßriger Phase extrahieren lassen. 0,5 g der Probe werden unter leichtem Erwärmen in 12 ml Schwefelsäure (1:4) in einem Quarzkolben am Rückflußkühler gelöst und mit 0,5—2 ml Perhydrol zur Oxydation der Carbide versetzt. Man läßt 30 min sieden, spült den Kühler mit 10—12 ml bidest. Wasser und füllt zu 25 ml auf. 5 ml der Auffüllung werden in einem flußsäureresistenten Gefäß mit 2 ml einer 2 m Lösung von Ammoniumfluorid versetzt; nach 30 min gibt man 1—2 Tr. einer 0,5%igen Lösung von I hinzu und versetzt mit gesätt. Urotropinlösung bis zum Farbumschlag von Gelb nach Hellgrün. Die neutralisierte Lösung wird in einem Schütteltrichter mit 0,5—1,0 ml der Reagenslösung und genau 5 ml Benzol versetzt und extrahiert. Man läßt die wäßrige Phase und einen Teil (0,5—1 ml) der Benzolschicht ab, gibt den Rest der Benzolschicht in ein trockenes Reagensglas und läßt bis zum Verschwinden der Trübung stehen. Dann mißt man die Extinktion der benzolischen Lösung bei 610 nm und ermittelt daraus an Hand einer Eichkurve den Gehalt an Bor. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,0005% Bor in Stahl bei Einwaagen von 0,1 g.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1202—1206 (1960) [Russisch]. Inst. f. allgem. u. anorg. Chemie, Akad. Wiss. UkrSSR. H. Wunderlich

Für die Abtrennung der Seltenen Erden in Eisen und Stahl überprüfen S. Takeyama, E. Sudô und H. Gotô[1] verschiedene Verfahren. 1. Entfernen der Hauptmenge von Eisen und Chrom aus 6 n salzsaurer und 3 n perchlorsaurer Probenlösung mit Methylisobutylketon, der Rest wird durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode abgeschieden. Bei Anwesenheit von Wolfram ergeben sich Minderbefunde, weil nennenswerte Mengen Seltener Erden vom Wolframsäureniederschlag adsorbiert werden. Beim Ausfällen der Seltenen Erden mit Flußsäure aus der von Eisen und Chrom befreiten Lösung ist deren Gehalt an Perchlorsäure und Flußsäure von Einfluß. Die besten Ergebnisse wurden bei 5 mg Cer in 100 ml Lösung erhalten, wenn die Lösung 20—25 ml Perchlorsäure und wenigstens 10 ml Flußsäure enthielt. Bei geringen Chromgehalten genügt die vorhergehende Extraktion mit Methylisobutylketon, die Elektrolyse kann unterbleiben. — 2. Bei Anwesenheit von Wolfram wird dieses ausgefällt und der abfiltrierte Niederschlag in Ammoniak gelöst. Nach Zugabe von Wasserstoffperoxid werden die Seltenen Erden mit Flußsäure abgeschieden, der Niederschlag wird geglüht und in Schwefelsäure gelöst. In dem Filtrat der Wolframsäureabscheidung werden ohne vorhergehende Extraktion oder Elektrolyse die Seltenen Erden in gleicher Weise ausgefällt. Der geglühte Niederschlag wird in Perchlorsäure gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt, und die Fällung der Seltenen Erden als Fluoride wird wiederholt. — 3. Das vorher beschriebene Verfahren kann durch Lösen der Probe in einem Gemisch von Perchlorsäure und Flußsäure wesentlich abgekürzt werden.

In einer weiteren Veröffentlichung geben S. Takeyama, E. Sudô und H. Gotô[2] *Arbeitsvorschriften* für die *Bestimmung der Seltenen Erden in Eisen und Stahl. 1. Methylisobutylketon-Extraktion, Elektrolyse mit Quecksilberkathode, Fluoridfällung.* 3 g Probegut werden in 40 ml Salzsäure (1 + 1) gelöst; die Lösung wird nach Zugabe von 5 ml Salpetersäure und 30 ml 60%iger Perchlorsäure bis zum Rauchen erhitzt. Nach Verdünnen mit 100 ml Wasser filtriert man das Ungelöste ab, wäscht es mit Salzsäure (1 + 20) und glüht es. Der Rückstand wird mit 2 ml 45%iger Flußsäure und 2 ml Perchlorsäure bis zum Rauchen erhitzt und mit wenig Wasser aufgenommen. Diese Lösung wird zu dem mit Methylisobutylketon extrahierten Filtrat gegeben. Filtrat und Waschflüssigkeit werden zusammen bis zum Rauchen eingedampft und der Rückstand mit möglichst wenig Wasser gelöst. Die stark gekühlte Lösung wird im Scheidetrichter mit 20 bis 30 ml 8 n Salzsäure versetzt und zuerst mit 50—60 ml, dann mit 30—40 ml Methyl-

isobutylketon so oft geschüttelt, bis die organische Phase vollständig farblos ist. Die wäßrige Phase wird anschließend nach Zugabe von je 10 ml Salpetersäure und Perchlorsäure bis zum Rauchen eingeengt. Die auf 50 ml verdünnte Lösung elektrolysiert man 2 Std bei 5—7 A, wodurch Fe, Cr und Ni vollständig an der Quecksilberkathode abgeschieden werden. Die Lösung wird daraufhin filtriert und das Filter mit Perchlorsäure (1 + 100) gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit werden in einem Kunststoffbecher mit 10 ml Perchlorsäure und 20 ml Flußsäure versetzt, die Lösung wird auf 100—150 ml mit Wasser verdünnt und 30 min auf 70—80° C gehalten. Man filtriert mit einem Filter aus Kunststoff und wäscht den Niederschlag mehrmals mit Flußsäure (1 + 100) und dann mit Wasser. Das Filter mit dem Niederschlag wird in einem gewogenen Platintiegel bis zum gleichbleibenden Gewicht geglüht (gewichtsanalytische Bestimmung der Oxide der Seltenen Erden). Die Oxide werden in 2 ml Schwefelsäure (1 + 1) gelöst, die Lösung wird mit Wasser auf 50 ml verdünnt. Zur *Cerbestimmung* versetzt man 5—10 ml dieser Lösung mit 6 ml Schwefelsäure (1 + 1) und 1 ml Silbernitratlösung (0,16 g $AgNO_3$/l), etwa 80 ml Wasser und 0,2 g Kaliumperoxydisulfat, kocht einige Minuten und verdünnt dann auf 100 ml mit Wasser. 10 ml hiervon versetzt man in einem Scheidetrichter nacheinander mit 20 ml Wasser, 2 ml 0,01%iger Methylenblaulösung, 10 ml Benzol und 10 ml 2 n Natronlauge und schüttelt. Die Extinktion der Benzolphase wird in einer 1 cm-Küvette bei 510 nm gemessen, als Vergleichsflüssigkeit dient Benzol. Der Blindwert der Chemikalien wird in gleicher Weise ermittelt und bei der Berechnung des Gehaltes berücksichtigt. Für die *Lanthanbestimmung* wird die schwefelsaure Lösung der Seltenen Erden in einer Knallgasflamme (0,14 at H_2/1,05 at O_2) versprüht. Die Lanthanemission mißt man bei 442 nm und den Untergrund bei 450 nm. — *2. Wolframhaltige Proben.* Man löst 3 g Probegut in 40 ml Salzsäure (1 + 1), versetzt mit 5 ml Salpetersäure und 30 ml Perchlorsäure und engt bis zum Rauchen ein. Der Rückstand wird mit 100 ml Wasser aufgenommen, anschließend setzt man tropfenweise 10% Wasserstoffperoxid zu, filtriert und wäscht den Rückstand mit Perchlorsäure (1 + 100). Das Filter mit dem Niederschlag gibt man in ein Becherglas mit wenig Wasser, setzt 5 ml Ammoniak (1 + 1) zu und säuert mit Perchlorsäure eben an. Nach Zugabe von je 20 ml Perchlorsäure und Flußsäure verdünnt man mit Wasser auf 100 ml und läßt 30 min bei 70—80° C stehen. Die Lösung wird danach filtriert, der Niederschlag mehrmals mit Flußsäure (1 + 100) und anschließend mit Wasser gewaschen. Das Filter mit Niederschlag wird geglüht und der Rückstand in 2 ml Schwefelsäure (1 + 1) gelöst (Lösung 1). Das Filtrat und die Waschflüssigkeit der Wolframsäureabscheidung werden in einem Kunststoffbecher mit 200 ml Wasser, 30 ml Perchlorsäure und 50 ml Flußsäure versetzt und 30 min bei 70—80° C gehalten. Man filtriert und wäscht den Niederschlag mehrmals mit Flußsäure (1 + 100) und dann mit Wasser. Das Filtrat mit dem Niederschlag wird geglüht und der Rückstand in 2 ml Perchlorsäure bis zum Rauchen erhitzt. Diese Lösung wird mit der Lösung 1 vereinigt und mit etwas Wasser und einigen Tropfen 3%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Man verdünnt die Lösung in einem Kunststoffbecher mit Wasser auf 100 ml, setzt je 20 ml Perchlorsäure und Flußsäure zu und behandelt sie weiter wie oben angegeben. Die Fluoride der Seltenen Erden werden, wie bei 1 beschrieben, in Oxide übergeführt und ihr Gehalt an Cer und Lanthan bestimmt. — *3. Lösen der Probe in Perchlorsäure/Flußsäure.* Zu 3 g Probegut gibt man in einem Kunststoffbecher 100 ml Wasser, 30 ml Perchlorsäure und 50 ml Flußsäure und erwärmt auf 70—80° C. Nachdem die Probe vollständig gelöst ist, gibt man Filterbrei hinzu, rührt kräftig um und läßt die Lösung einige Zeit bei Raumtemperatur stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrere Male mit Flußsäure (1 + 100) und dann mit Wasser gewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird geglüht und der Rückstand

mit 2—3 ml Perchlorsäure bis zum Rauchen erhitzt. Man löst den Rückstand in wenig Wasser, setzt tropfenweise Wasserstoffperoxid zu und verdünnt mit Wasser auf 60 ml. Anschließend fällt man die Seltenen Erden, wie bei 2 angegeben mit je 20 ml Perchlorsäure und Flußsäure und ermittelt die Gehalte von Cer und Lanthan. — Beleganalysen von hochlegierten Stählen mit Gesamtoxidgehalten von 0,008—0,6% (0,0001—0,25% Ce; 0,02—0,04% La) werden mitgeteilt.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **12**, 407—415 (1960). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals (Japan). — [2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **12**, 416—422 (1960). A. Stetter

Zinnbestimmung in Eisen und Stahl. S. Wakamatsu[1] überträgt die von C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington[2] beschriebene Extraktion des Zinnoxinats mit einem organischen Lösungsmittel und anschließender spektralphotometrischer Bestimmung auf Eisen und Stahl. Eisen und andere störende Ionen müssen dazu vorher entfernt werden, was durch eine Mangandioxidfällung und eine Extraktion mit Methylisobutylketon geschieht. Das Probegut wird in Salpetersäure gelöst und dann mit Kaliumpermanganatlösung gekocht. Zinn fällt mit Mangandioxid, die Haupteisenmenge wird so abgetrennt. Die Fällung wird in der Hitze mit Salzsäure und Wasserstoffperoxid gelöst und überschüssiges Peroxid verkocht. Die in der Lösung noch vorhandene geringe Eisenmenge wird mit Ascorbinsäure reduziert und dann wird das Zinn zwecks vollständiger Trennung von Eisen mit Methylisobutylketon extrahiert, in den Oxinkomplex übergeführt und bei 390 nm photometriert.

[1] Jap. Analyst **9**, 858—861 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Toto Seikō Co. (Japan). — [2] Analyst **75**, 17 (1950); vgl. diese Z. **131**, 361 (1950). S. Eckhard

Zur Bestimmung von Bleispuren von 0,0001% an aufwärts in Eisen und Stahl beschreiben S. Meyer und O. G. Koch[1] ein photometrisches Dithizonverfahren mit vorheriger Eisenabtrennung. — *Arbeitsvorschrift.* Der Trockenrückstand der in üblicher Weise gelösten und oxydierten Probe (1 g) wird mit 8 n Salzsäure aufgenommen und mit der gleichen Säure auf 25 ml aufgefüllt. 10 ml davon werden im 100 ml-Schütteltrichter mit 8 n Salzsäure 1:1 verdünnt, mit 3 Tr. Wasserstoffperoxid und nach Umschwenken mit 20 ml Isopropyläther, der mit 8 n Salzsäure gesättigt wurde, versetzt und ausgeschüttelt. Die Ausschüttelung wird unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Die wäßrige, farblose bis schwach gelbliche Phase wird mit 1 Tr. Salpetersäure (D 1,40) versetzt und vorsichtig zur Trockne eingeengt. Der Trockenrückstand wird mit 4 Tr. HNO_3 (1 + 1) befeuchtet, mit 2 ml Wasser aufgenommen und auf 10 ml gebracht. (Verff. erwähnen auch die kontinuierliche Extraktion mit Äthyläther, geben aber der Extraktion von Hand mit Isopropyläther den Vorzug; dies entspricht der Erfahrung im Eisenhüttenlaboratorium; d. Ref.) Der abgekühlten Lösung werden 5 ml 25%ige Ammoniumcitratlösung, einige Tropfen Thymolblaulösung und 1 ml 5 m Ammoniak zugesetzt. Nach kurzem Kühlen setzt man weiter 1 ml 10%ige KCN-Lösung und 1 ml 20%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung und 5 m Ammoniak bis zum Auftreten einer blaugrünen Färbung (p_H 9,0—9,5) zu. Die Lösung wird unter doppeltem Nachwaschen mit 10 ml Wasser in einen mit 10 ml Chloroform beschickten Schütteltrichter übergeführt. Zu dem jetzt 40 ml betragendem Volumen gibt man 0,5 ml Dithizonlösung (siehe unten) zu und schüttelt 1 min. Die Chloroformschicht wird abgelassen, die wäßrige Lösung mit 1—2 ml Chloroform nachgewaschen. Dann wird mit 0,2 ml Dithizonlösung und 3 ml Chloroform nochmals 30 sec ausgeschüttelt, wobei grüne Farbe die vollständige Extraktion anzeigen muß. Zu den vereinigten Chloroformlösungen werden 10 ml Salpetersäure (1 + 99) gegeben und 1 min

geschüttelt. Die Chloroformschicht wird verworfen, die wäßrige Schicht mit 3 ml Chloroform nachgewaschen. Zur *Bestimmung des Bleis* wird die salpetersaure Lösung mit 30,0 ml Sulfitcyanidlösung (siehe unten), 10 ml Chloroform und 0,50 ml Dithizonlösung (siehe unten) versetzt. Man schüttelt 1 min, läßt die organische Phase in einen 25 ml-Meßkolben ab und bringt sie sofort ins Dunkle. Man wäscht noch mit 10 ml Chloroform nach, vereinigt und füllt auf. Man filtriert durch ein trocknes Filter in die Küvette und photometriert bei 520 nm gegen Chloroform und eine Blindlösung. Für Gehalte über 0,003% Pb werden geringfügige Änderungen der Arbeitsweise vorgeschlagen. Der mittlere relative Fehler wird mit rd. $\pm 5\%$, der Zeitbedarf für eine Analyse mit 4—5 Std angegeben. Die Analyse von vier Proben am Tag ist durchführbar. — *Dithizonlösung.* Man stellt eine 0,1%ige Chloroformlösung her und filtriert (im Kühlschrank haltbar). 6 ml davon werden mit 9 ml Wasser und 1 ml 5 m Ammoniak 1 min geschüttelt, die ammoniakalische Lösung wird bis zur Klärung zentrifugiert und täglich frisch verwendet. — *Sulfit-Cyanidlösung.* 340 ml Ammoniak (D 0,88), 75 ml 2%ige Natriumsulfitlösung, 30 ml 10%ige KCN-Lösung und 605 ml Wasser werden gemischt.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **31**, 711—715 (1960). Chem. Lab., Neunkircher Eisenwerk AG, Neunkirchen (Saar). S. ECKHARD

Zur Bestimmung von Phosphor in Erdölprodukten beschreiben S. J. GEDANSKY, J. E. BOWEN und O. I. MILNER[1] eine Abänderung der Verbrennungsmethode nach SCHÖNIGER. Die zu untersuchende Probe wird in Gegenwart von Natriumcarbonat am Platinkontakt in Sauerstoffatmosphäre verbrannt und der Phosphor als Phosphormolybdatkomplex colorimetrisch bestimmt. Die Methode ist geeignet für Phosphorgehalte von 0,003—4%, bei Mikroeinwaagen läßt sie sich bis 7% P erweitern. Die Standardabweichungen wurden bei Gehalten zwischen 0,024 und 0,39% zu $\pm$ 0,0016, bei Gehalten von 1,2—4,0% zu $\pm$ 0,028 festgestellt. Die Substanzeinwaage sowie das zur Verbrennung zur Verfügung stehende Sauerstoffvolumen üben einen erheblichen Einfluß auf das Untersuchungsergebnis aus. — *Arbeitsweise.* Der mit 10 ml Schwefelsäure (1:1) beschickte Erlenmeyer-Kolben (Abb. 1) wird mit Sauerstoff gefüllt. Eine Methylcellulosekapsel (Arthur H. Thomas Co, Philadelphia) wird halbiert und in den Boden werden 50 $\pm$ 10 mg Natriumcarbonat gefüllt. Auf dieses Natriumcarbonatbett werden nicht mehr als 50 mg Substanz eingewogen, entsprechend einer Phosphormenge zwischen 0,0013 und 0,4 mg. Die Substanz wird mit 50 mg Natriumcarbonat zugedeckt, dann wird ein Filterpapierstreifen von etwa 40×3 mm zwischen Deckel und Boden der Cellulosekapsel eingeklemmt. Die Kapsel wird so in das Drahtkörbchen gelegt, daß die Filterpapierfahne zum Schliffstopfen zeigt. Das Schliffreduzierstück wird aufgesetzt, die Filterpapierfahne entzündet und in den Erlenmeyer eingeführt. Bei der Verbrennung (hinter Schutzscheibe) wird der Kolben um 135° geneigt, so daß die Flüssigkeit im Kolbenhals einen Abschluß bildet. Nach der Verbrennung läßt man den Kolben 10—15 sec abkühlen und

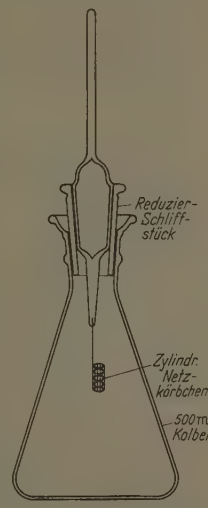


Abb. 1. Verbrennungskolben nach GEDANSKY, BOWEN und MILNER. Der Schliff muß so lang sein, daß das Platinkörbchen nach Entfernen des Reduzierschliffstückes bis auf den Kolbenboden gesenkt werden kann

schüttelt dann etwa 30 sec. Der Schliffstopfen wird herausgezogen, das Schliffreduzierstück wird innen und außen mit 40 ml destilliertem Wasser abgespült, wobei das Waschwasser im Erlenmeyer gesammelt wird. Der Schliffstopfen wird jetzt soweit in den Erlenmeyer eingeführt, daß das Platindrahtkörbchen in die Lösung taucht. Nun werden 50 ml Hydrazin-Molybdatreagens (siehe unten) zugegeben, die Mischung wird rasch erhitzt und etwa 2-4 min am Kochen gehalten. Nach Abkühlung in Eiswasser auf Raumtemperatur füllt man in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und mißt die Absorption bei etwa 700 nm gegen Wasser. Die Phosphormengen werden der mit Phosphorstandardlösung (siehe unten) gewonnenen Eichkurve entnommen. — *Hydrazin-Molybdatreagens.* 50 ml Ammoniummolybdatlösung [40 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ + 450 ml konz. Schwefelsäure auf 2 l] werden mit 130 ml Wasser verdünnt und (frühestens 1 Std vor Gebrauch) mit 20 ml Hydrazinsulfatlösung (1,5 g/l) gut gemischt. — *Phosphorstandardlösung.* (1,00 mg/ml) 4,393 g wasserfreies KH_2PO_4 p. a. werden in 150 ml verd. Schwefelsäure (1:10) gelöst und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Für die Standard-Arbeitslösungen wird, soweit nötig, noch weiter verdünnt (0,01 und 0,1 mg/ml).

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1447—1449 (1960). Res. Dep., Paulsboro Lab., Socony Mobil Oil Co., Inc. Paulsboro, N.J. (USA). O. Abel

4. Analyse von biologischem Material

Eine papierchromatographische Methode zum Nachweis von Thioharnstoff in Orangeextrakten neben Pesticiden und anderen störenden Substanzen geben W. P. McKinley und R. Yasin[1] bekannt. — *Ausführung.* Man extrahiert 900 bis 1100 g ganze Orangen mit 500 ml dest. Wasser nach der früher angegebenen Arbeitsweise[2]. Der Extrakt wird durch eine Fritte filtriert und in einem 1 Liter-Rundkolben unter vermindertem Druck bei 40—50° C auf etwa 30 ml eingedampft, in einen 100 ml-Rundkolben übergeführt, wobei man mit 3mal 5 ml Aceton nachspült, und fast zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 10 ml Aceton gelöst, filtriert und nochmals unter Stickstoff bei 40—50° C eingedampft. Von der Lösung dieses Rückstandes in 5 ml Aceton gibt man 5 μl auf Whatman-Papier Nr. 1 (22 × 22 cm). Daneben trägt man Thioharnstoff- und Thiram-Standardlösungen auf. Man entwickelt mit der organischen Phase eines Gemisches aus gleichen Teilen n-Butanol und Wasser, die in einem Scheidetrichter gemischt werden. Man besprüht mit 3%iger Jodazidlösung, setzt das Papier Joddämpfen aus und behandelt mit Stärkelösung (3 g in 200 ml heißem Wasser gelöst, mit 100 ml gesätt. Natriumchloridlösung versetzt). Ein anderes Chromatogramm besprüht man mit Grotes Reagens[3], womit Thioharnstoff und Nabam blaue Flecke geben, Thiram dagegen nicht.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 829—830 (1960). Food and Drug Directorate, Dep. Health Welfare, Ottawa, Ontario (Canada). — [2] McKinley, W. P., u. J. H. Mahon: J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 725 (1959); vgl. diese Z. **176**, 388 (1960). — [3] Allport, N. L., u. J. W. Keyser: Colorimetric Analysis, Vol. I. 2nd. Edit., p. 335, Chapman & Hall, Ltd., London. Margot Zimmermann

Die Bestimmung von Carboxytolbutamid (1-Butyl-3p-carboxyphenylsulfonylharnstoff) im Urin beschreiben E. Nelson, I. O'Reilly und T. Chulski[1]. Die Substanz ist das Stoffwechselprodukt des *Tolbutamids* (1-Butyl-3p-toluolsulfonylharnstoff) im menschlichen Körper. Tolbutamid wird vom gesunden Menschen quantitativ carboxyliert und innerhalb von 36 Std als Carboxytolbutamid im Urin ausgeschieden, 0,47 g werden zu 80% wiedergefunden. —

Arbeitsweise. Man gibt zu 3 ml verd. Urin 1 ml 5 n Salzsäure und 6 ml Amylacetat, kehrt vorsichtig 50—75mal um und zentrifugiert. Zu 4 ml der Lösungsmittelschicht gibt man 1 ml 0,1%ige Dinitrofluorbenzol-Lösung in Amylacetat. Man erwärmt genau 5 min auf 150 ± 1° C, verschließt das Gefäß und läßt auf Zimmertemperatur abkühlen. Man mißt die Extinktion bei 380 nm gegen eine Reagentienblindprobe und entnimmt die Werte einer Eichkurve. Wenn noch unverändertes Tolbutamid vermutet wird, bringt man den Urin auf p_H 5,5, extrahiert 2mal mit dem gleichen Volumen Chloroform, säuert an und arbeitet weiter, wie oben beschrieben.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 774—776 (1960). School of Pharm., Univ. of Calif., Med. Center, San Francisco, and The Upjohn Comp., Kalamazoo, Mich. (USA). URSULA BAUMANN

Eine Übersicht der in den letzten Jahren beschriebenen Verfahren der Protein-Chromatographie mit Hilfe von Cellulosederivaten gibt G. SEMENZA[1] und behandelt vorwiegend methodische Fragen. Zunächst werden von 10 Austauschersubstraten die Anwendungsbereiche, insbesondere ihr Trennvermögen beschrieben, wie sie sich aus der Acidität, der Kapazität und der chemischen Beständigkeit ergeben. Es werden 2 Regeln für das chromatographische Arbeiten besprochen, um 1. weitgehend Gleichgewichtsbedingungen in der Säule zu erhalten und 2. den p_H-Wert gut kontrollieren zu können. Angeschlossen ist eine Erörterung der Elutionstechnik bei der Proteinchromatographie sowie ein Verzeichnis von mehr als 200 Arbeiten über Anwendung von Cellulosederivaten auf diesem Gebiet.

[1] Chimia (Aarau) **14**, 325—343 (1960). Biochem. Inst., Univ. Zürich (Schweiz). A. NIEMANN

Zur Papierelektrophorese von Proteinen verwendet A. SENIÓW[1] als geschlossene Kammer zwei aufeinandergestülpte Vinidur-Photoschalen, von denen die obere mit einem Glasboden versehen ist. In der unteren sind die Elektroden

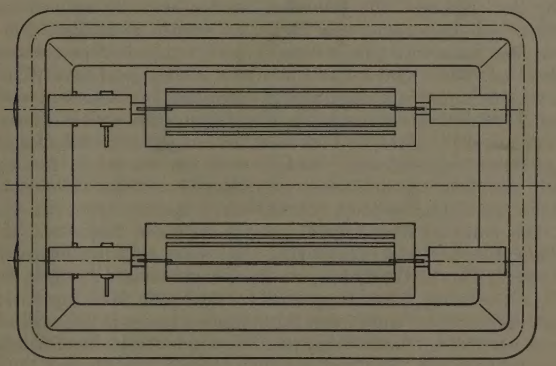


Abb. 1. Elektrophoresekammer nach SENIÓW

(40 × 360 mm) in horizontale mit Ausschnitten versehene Vinidurrohre eingelassen, die in den Achsen mit Stromzuführung gelagert von außen so drehbar sind, daß die Papierstreifen gespannt werden können, ohne die Kammer zu öffnen. Die

Rohre mit 50 mm ⌀ sind an den Enden verschlossen, sie fassen 300 ml Pufferlösung. 10 Streifen 3×28 cm (Macherey u. Nagel Nr. 61) können gleichzeitig eingesetzt werden. Die Anordnung ist in Abb. 1 wiedergegeben.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 586—588 (1960). Agrikulturhochsch. u. Univ. Wroclaw (Breslau). K. Cruse

Zur schnellen Bestimmung von Salicylat in Blut beschreibt G. W. Stevenson[1] eine Einfach- und eine Doppelextraktionsmethode. Blut oder Blutfraktionen, die 0—50 mg-% Salicylat enthalten können, werden mit einer Lösung von Malonsäure in n-Butyläther extrahiert. Bei der Einfachextraktionsmethode wird das UV-Absorptionsmaximum von Salicylat bei 307 nm in Butyläther zur Identifizierung und Bestimmung verwendet. Dieses Verfahren ist ebenso schnell und dabei viel spezifischer als colorimetrische Methoden. Bei der Doppelextraktionsmethode wird der Butylätherextrakt mit p_H 6,86-Puffer extrahiert und das Absorptionsmaximum bei 296 nm im Puffer gemessen. Die dem Butyläther zugesetzte Malonsäure geht beim Ausschütteln in das Blut, das dadurch auf $\sim p_H$ 3 gebracht wird. Dadurch wird gleichzeitig mit der Extraktion das Hämoglobin gefällt und — nach anfänglich schneller Suspension im Lösungsmittel — bleibt das Blut in Form kleiner Tröpfchen oder als dünner Film zurück, wodurch eine quantitative Extraktion ermöglicht wird. Durch die Anwendung von Butyläther wird weitestgehend vermieden, daß störende basische oder neutrale Stoffe mitextrahiert werden. Man muß allerdings dafür sorgen, daß die Eigenabsorption des Butyläthers niedrig ist. Im allgemeinen empfiehlt sich die Einfachextraktionsmethode; jedoch dürften sich beide Verfahren auch zur Bestimmung anderer im UV absorbierender Säuren eignen. So können Acetylsalicylsäure und Gentisinsäure bei 280 bzw. 340 nm bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Verf. benutzt ein Beckman DU-Spektrophotometer mit 1 cm-Quarz-Küvetten oder auch normalen 1 cm- und 3 cm-Küvetten; ferner 13 ml-Zentrifugenröhrchen mit rundem Boden und Glasschliffstopfen. — *Einfach-Extraktionsmethode.* 300 µl Serum oder Plasma und 3 ml Malonsäure in n-Butyläther (siehe unten) werden in ein Zentrifugenröhrchen pipettiert. Daneben wird mit 300 µl Wasser eine Blindprobe angesetzt. Die Röhrchen werden etwa 200mal schnell auf den Kopf gestellt. Von Blut oder roten Blutzellen werden ebenfalls 300 µl-Portionen entnommen; der Äther wird jedoch derart zugefügt, daß die Vermischung mit dem Blut minimal ist. Dann wird sofort 1 min sehr kräftig geschüttelt. Tritt vor dem Schütteln Vermischung ein, können Fehler entstehen. Die Röhrchen werden zentrifugiert und die ätherischen Schichten in die Meßküvetten abdekantiert. Man mißt die Extinktionen bei 378, 314, 307, 300 und 280 nm gegen die Blindlösung. Soll die zweite Extraktion angeschlossen werden, wird die ätherische Lösung aus den Küvetten in die Zentrifugenröhrchen zurückgegeben. Wenn Hämoglobin enthaltende Proben verwendet werden, werden die Küvetten mit verd. Natronlauge gereinigt. Die Salicylat-Konzentration ergibt sich aus folgenden Gleichungen: 1. mg-% Salicylsäure $= 44{,}4\ (E_{307} - E_{280} + k)$, wobei k 0,005 für Serum, 0,016 für Plasma, 0,034 für Blut und 0,021 für rote Blutzellen beträgt. 2. mg-% Salicylsäure $= 33{,}6\ (E_{307} - 0{,}195\ E_{378})$. — *Doppelextraktionsmethode.* Man pipettiert 2 ml der Butylätherblindprobe und eines jeden Butylätherextraktes in Zentrifugenröhrchen, in denen sich jeweils 2 ml Pufferlösung (siehe unten) befinden. Die Röhrchen werden schnell etwa 100mal auf den Kopf gestellt und dann zentrifugiert. Die wäßrigen Pufferphasen bringt man mit einer Pipette in 1 cm-Küvetten, aber so, daß kein Äther mit in die Küvette gelangt. Gemessen wird bei 302, 296, 290 und 260 nm gegen den Blindansatz. Die Berechnung erfolgt nach den Gleichungen: 3. mg-% Salicylsäure $= 43{,}7\ (E_{296} - E_{260})$. 4. mg-% Salicylsäure $= 39{,}7\ E_{296}$. Die Ableitungen der Gleichungen sind im Original gegeben. — *n-Butyläther.* Der Äther wird mit

$FeSO_4$ zur Entfernung von Peroxiden behandelt und mit NaOH-Plätzchen getrocknet. Über Nacht wird der Äther mit metallischem Natrium am Rückfluß gekocht. Dann wird destilliert, wobei die mittlere Fraktion mit einem Siedepunkt von 140 bis 141° C gesammelt und in einer dunklen Flasche bei 0° C im Dunklen aufbewahrt wird. Die UV-Absorption sollte nicht über 277 nm liegen. — *Malonsäure in Butyläther.* 400 mg feingemahlene Malonsäure wird in 100 ml gereinigtem n-Butyläther gelöst und im Dunkeln bei 0° C aufbewahrt. Vor dem Einpipettieren auf Zimmertemperatur erwärmen! Phosphatpuffer (p_H 6,86) 3,40 g KH_2PO_4 p. a. und 3,55 g Na_2HPO_4 (anhydr.) p. a. werden in Wasser zu 1 l gelöst.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1522—1525 (1960). Dep. Pharmacology and Toxicology, School Med. Univ. Los Angeles, Calif. (USA). R. Fresenius

Den mikrochemischen Nachweis von charakteristischen funktionellen Gruppen am Steroidmolekül führen L. R. Axelrod und J. E. Pulliam[1] durch Tüpfelmethoden auf Papier durch. Die Empfindlichkeiten liegen meist bei etwa 10 $\mu g/cm^2$. — *Arbeitsweise.* Man trägt die Steroide auf Whatman-Papier Nr. 1 auf[2] und verdampft das Lösungsmittel im Stickstoffstrom. Nach Eintauchen in die entsprechenden Reagentien trocknet man die Streifen auf einer Glasplatte über einer Heizplatte, deren Oberflächentemperatur jeweils angegeben wird. — *1,2-Diketone.* Man zieht den Streifen durch ein Lösungsgemisch von 1 g Hydroxylaminhydrochlorid und 1 g Natriumacetat in 2 ml Wasser, trocknet bei höchstens 80—85° C und zieht dann durch eine 5%ige wäßrige Nickelacetatlösung. Es erscheint ein gelber Fleck gegen hellgrünen Hintergrund, der in der ersten Minute an Intensität zunimmt. Die grüne Farbe kann mit Wasser ausgewaschen werden. — *Phenole mit unsubstituierter o-Stellung.* Man mischt vor Gebrauch gleiche Volumina 5%ige Natriumkobaltnitritlösung und Eisessig, taucht das Papier ein und trocknet bei 90—100° C. Nach 30—60 sec erscheint ein gelbbrauner Fleck gegen hellroten Hintergrund. Der Fleck ist in Chloroform, nicht in Wasser löslich. — *o-Hydroxyphenole.* Man taucht den Streifen in eine Lösung von einigen Milligramm Phloroglucin in 10 ml 1 n Natronlauge und läßt zur Entwicklung der Färbung etwa 3 min an der Luft liegen. Es ergibt sich ein dunkelroter Fleck mit bräunlichem Schimmer. — *Homoannulare 1,3-Diene.* Man taucht das Papier in eine 40%ige Lösung von Trichloressigsäure in absolutem Methanol und erwärmt 1 min auf einer vorgewärmten Glasplatte (90° C). Man erhält einen grünen Fleck, der nach Rot umschlägt. Erneutes Eintauchen intensiviert die Färbung. Empfindlichkeit 8—10 μg. — *Ditertiäre Brückendoppelbindungen.* Man taucht die Streifen in ein frisch bereitetes Gemisch von 2 Teilen 4%iger Bromlösung in Chloroform und 1 Teil Eisessig. Wenn das Brom verdampft ist, erscheint ein gelbgrüner Fleck, der verblaßt und durch erneutes Eintauchen wieder sichtbar gemacht werden kann. *Verbindungen mit sauren Gruppen* (Phenole und Carbonsäuren). Man gibt zu 100 ml 0,04%iger Bromkresolrotlösung in absolutem Methanol 100 mg Borsäure und 7,5 ml einer 1%igen wäßrigen Boraxlösung. Man taucht den Streifen ein und beobachtet sofort einen gelben Fleck auf tief blaurotem Untergrund. — *Spezifischer Nachweis für Carboxylgruppen.* Man tränkt das Papier mit Thionylchlorid und dampft dieses vorsichtig auf einer Glasplatte ab. Dann zieht man den Streifen durch eine gesätt. Hydroxylaminhydrochloridlösung in 95%igem Alkohol (p_H 8,6—9,4), trocknet bei 85—100° C und tränkt den Streifen mit einer 5%igen Eisen(III)-chloridlösung in 95%igem Alkohol (mit 10%iger alkoholischer Salzsäure auf p_H 1 gebracht). Es entsteht sofort ein roter Fleck auf gelbem Untergrund. Die gelbe Farbe kann man mit Wasser auswaschen, das Rot verblaßt dabei zu Rosa. — *Hydroxylgruppen an C_3.* Man taucht zunächst einen Streifen in ein 2,4-Dinitrophenylhydrazinreagens[2]. Wenn keine Färbung auftritt, nimmt man eine andere Probe und taucht sie in

eine kochende 0,4%ige Lösung von Chromtrioxyd in 90%iger Essigsäure, trocknet auf einer vorgewärmten Glasplatte (80° C) und zieht das Papier durch das Dinitrophenylhydrazinreagens. Nach 1 min erscheint ein gelborangefarbener Fleck. — *Unterscheidung zwischen α- und β-Hydroxyl an C_3.* Man taucht den Streifen in eine 1%ige Digitoninlösung in 85%igem Alkohol, läßt 10 min an der Luft liegen, bringt das Papier dann auf eine vorgewärmte Glasplatte, bedeckt mit einer nicht erhitzten Glasplatte und erwärmt 3 min (85° C). Man entfernt die obere Platte, tropft etwas Digitoninreagens auf und erwärmt nochmals 3 min mit aufgelegter Glasplatte. Nach Entfernung der oberen Platte läßt man trocknen und gibt dann Chromtrioxyd- und Dinitrophenylhydrazinreagens zu, wie im vorigen Test beschrieben. Beim Auftreten einer Färbung steht die Hydroxylgruppe in α-Stellung, keine Färbung bedeutet β-Stellung. — *Sekundäre Hydroxylgruppen an C_{17}.* Man bereitet eine 1%ige Lösung von Aluminium-tert.-butoxyd in Toluol-Cyclohexanon (1:1), taucht die Probestreifen ein, legt sie auf eine vorgewärmte Glasplatte (80 bis 90° C), deckt mit einer anderen Glasplatte ab und erwärmt 2,5—3 min. Man gibt erneut Reagens zu, erwärmt nochmals 3 min und trocknet. Dann zieht man die Proben durch ein modifiziertes Zimmermann-Reagens und beobachtet nach 30 sec einen dunkelroten Fleck. — *Unterscheidung zwischen α- und β-Hydroxyl an C_{17}.* Man taucht die Probe in 10 ml Eisessig, dem kurz vor Gebrauch 2 Tr. konz. Schwefelsäure zugesetzt worden sind und trocknet bei 75—80° C. Dann zieht man den Streifen durch eine 2%ige Bromlösung in Eisessig, läßt einige Sekunden Luftsauerstoff einwirken und trocknet auf einer vorgewärmten Glasplatte bei 140° C. Bei α-Stellung tritt ein rosa Fleck auf, der rosa-violett und schließlich rot wird. Bei β-Stellung erscheint keine Färbung.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1200—1202 (1960). Dept. Physiol. Biochem., Southwest Found. Res. Educat., San Antonio, Tex. (USA). — [2] Axelrod, L. R.: Analyt. Chemistry **27**, 1308 (1955); vgl. diese Z. **151**, 231 (1956). Ursula Baumann

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung von Hämoglobin A_2 durch Elektrophorese in Stärkegel beschreiben C. A. J. Goldberg und A. C. Ross[1]. Die Meßgenauigkeit ist gegenüber der früher angewandten Methode[2] verbessert. Das wird durch Anwendung eines Dunkelblaufilters (statt grau) bei der Auswertung erreicht. — *Arbeitsweise.* Man bereitet eine 10%ige Stärkesuspension in Tris-Äthylendiamintetraacetat-Boratpuffer p_H 9,0, wie früher beschrieben[2], und kocht die Mischung unter ständigem Rühren genau 3 min. Dann gießt man die Suspension in ein Gefäß, das ganz gefüllt sein muß, entfernt die Luft aus dem Sol in einem Vakuumexsiccator und bedeckt das Gefäß mit einem Uhrglas, das die Oberfläche des Sols berühren soll. Man läßt bei Zimmertemperatur auf 45° C abkühlen (Dauer ~ 1 Std) und gießt das Sol in eine Elektrophoresekammer, in der es während einiger Stunden zum Gel erstarrt. 30 min vor Aufbringen der Hämoglobinprobe[3] steckt man an jeder Seite der Kammer einen Whatman 3 MM-Papier-Streifen ein, deren anderes Ende in die Elektrodenräume reicht. Nachdem die Hämoglobinproben aufgetragen sind, elektrophoresiert man über Nacht mit 240 V/cm (entsprechend 1,8 mA/cm²). Man legt dann die Stärkeplatten auf eine Beleuchtungskammer, die mit 4 Birnen (100—60—60—100 Watt) ausgestattet und mit Opalglas bedeckt ist, und photographiert sie auf Projektionsfilm unter Anwendung eines Corning Filters 5—74. Die Belichtungszeit beträgt 2 sec. Die Aufnahmen wertet man mit einem Densitometer aus.

[1] Clin. Chemistry **6**, 254—262 (1960). William Pepper Lab., Clin. Med. Univ., Philadelphia, Pa. (USA). — [2] Goldberg, C. A. J.: Clin. Chemistry **4**, 484 (1958); vgl. diese Z. **173**, 451 (1960). — [3] Goldberg, C. A. J.: Clin. Chemistry **3**, 1 (1957); vgl. diese Z. **161**, 156 (1958). Ursula Baumann